

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



**UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA 1**  
**FACULTE DE TECHNOLOGIE**  
**DEPARTEMENT DE MECANIQUE**

Laboratoire de SDM

Projet de Fin d'Etudes  
Pour l'obtention du Diplôme de Master en  
**Geniemecanique option Ingénierie des Matériaux et des Surfaces**

Etude microstructurale et mécanique sur l'effet de la  
Cupro-boruration sur la phase MAX  $Ti_3SiC_2$

**Proposé et encadré par**  
Adel Haddad  
Mekid Mohamed Amine

**Réalisé par :**  
Mouaici Abderrahim

Année universitaire 2019/2020

## Introduction générale

Dans les années 1960, l'équipe de Jeitschko, H. Nowotny et ses collaborateurs ont découvert une grande famille de carbures et de nitrures ternaires en couches, qu'ils ont baptisée phases H ou de HÄGG, mais elles n'attirent pas l'attention de la communauté scientifique de l'époque des chercheurs. Dans les années 1990, Barsoum et El-Raghy ( Université Drexel Philadelphia USA) a synthétisé un matériau entièrement dense et en phase pure. Il a été caractérisé et associé pour la première fois. Il a révélé qu'il possédait une combinaison distincte de certaines des meilleures propriétés de métaux et de céramiques techniques qu'il nommera par la suite "les Phases MAX ". Depuis 2006, les recherches ont porté sur la fabrication, la caractérisation et la mise en œuvre de composites comprenant des matériaux à phase MAX. De tels systèmes, y compris les composites à phase aluminiumMAX, ont la capacité d'améliorer encore la ductilité et la ténacité par rapport au matériau pur de la phase MAX.

Les phases MAX sont des matériaux céramiques qui constituent une nouvelle classe de matériaux nano-lamellaires, avec des propriétés intermédiaires entre celles des métaux et celles des céramiques. Pour les propriétés thermiques, Élastiques, chimiques et Électriques, ils ont de nombreux points communs avec les carbures ou nitrures correspondants : leur module d'Young est élevé et ce sont de bons conducteurs électriques et thermiques. Cependant, mécaniquement, ils en sont extrêmement différents : ils sont usinables, ont des valeurs de dureté plus faibles, résistent aux chocs thermiques et ont une Étonnante résistance la présence de défauts. La combinaison particulière de ces propriétés est l'expression de la combinaison de deux types de liaisons dans leur structure : une majorité de liaisons métalliques fortes au sein de chaque feuillet de la structure nano-lamellaire, et de relativement faibles liaisons entre ces feuillets. Le  $Ti_3SiC_2$  est la phase MAX la mieux caractérisée ce jour, bien que de nombreuses questions subsistent sur les différentes facettes de son comportement.

Le chapitre I est consacré à la présentation des phases MAX, de leurs structures et de leurs différentes propriétés physiques et mécaniques. Nous présenterons alors quelques résultats parmi une liste non exhaustive d'articles publiés sur le sujet, essentiellement par le groupe de M.W. Barsoum

Le deuxième chapitre est une vue générale sur les différentes synthèses d'élaboration de mise en forme des poudres pour avoir notre matériau massif dure avec une densité la plus élevée possible

Le troisième chapitre va traiter les différents procédés de traitement thermo-chimique et des informations sur le comportement tribologique des céramiques vu que les phases MAX sont classées dans la famille des céramiques

Le quatrième chapitre normalement il aurait dû être d'abord consacré pour l'étude microstructurale de la phase MAX  $Ti_3SiC_2$  ainsi que la copro-boruration de cette dernière, la deuxième partie de ce chapitre consiste à mesurer et à comprendre le comportement tribologique de la phase MAX  $Ti_3SiC_2$  traité et non traité. Mais par raison du cas exceptionnelle cette année on a dû annuler cette partie et décrire brièvement les étapes dans lesquelles on a avancé et s'arrêté sans malheureusement avoir des résultats de notre expérience

Enfin, des conclusions générales et une perspective possible de ce travail de recherche sera donnée.

## Introduction phase MAX

Les phases MAX sont une famille de matériaux découverte à l'origine au cours des années soixante après les travaux de l'équipe menée par W.Jeitschko et H.Nowonty [1] à Vienne, entraînant la synthèse de plus de 100 nouveaux carbures et nitrures intitulées à l'époque, les phases de Hagg « H Phases», dont la formule chimique est de  $M_2AX$ , où le **M** est un métal de transition , **A** un élément du groupe A, **X** du carbone ou de l'azote. Une quarantaine de phases  $M_2AX$  a été synthétisée par la suite par Nowonty, mais aussi d'autres composés tels que  $Ti_3SiC_2$  et  $Ti_3GeC_2$  [2].

En 1970 [3,4] une publication sur la synthèse des phases  $Ti_2AlN$  et  $Ti_2AlC$  par une équipe russe, révèle que la micro - dureté des phases synthétisées était entre 21GPa et 24GPa, résultats qui ne correspondent pas aux valeurs trouvées plus récemment par d'autres équipes de recherches.

C'est plus tard dans les années 90 que les « H Phases » ont connu une hausse d'intérêt de la part de la communauté scientifique, après avoir été abandonnés jusqu'à 1996 [5,6], lorsque Barsoum et El-Raghy [7] de l'Université de Drexel, Philadelphie (USA) ont réussi à synthétiser sous forme massive, et caractériser des échantillons monophasés de composition  $Ti_3SiC_2$ , dont les propriétés sont une combinaison intermédiaire alliant celles des matériaux céramiques et celles des matériaux métalliques. Tout comme les céramiques, ils possèdent une forte rigidité, une faible densité et sont très résistants à l'oxydation et aux chocs thermiques. Cependant, ils sont usinables et présentent de bonnes conductivités, électriques et thermiques.

Au début des années 2000, cette même équipe synthétise une nouvelle phase  $Ti_4AlN_3$  [8,9], ayant des propriétés semblables et partageant la même structure de base que la phase  $Ti_3SiC_2$ .

## I-Composition chimique des phases MAX :

Les phases MAX sont des carbures et/ou des nitrures hexagonaux stratifiés, dont la formule générale est:



**M** : métal de transition.

**A** : élément du groupe A du tableau périodique

**X** : l'azote ou du carbone.

Les structures **M<sub>2</sub>AX**, **M<sub>3</sub>AX<sub>2</sub>** et **M<sub>4</sub>AX<sub>3</sub>**. Sont nommées respectivement **211**, **312** et **413**. [10] - Leurs éléments chimiques leurs correspondants sont identifiés dans le tableau périodique ci-suite sur la **Figure 1.1**.

Le tableau périodique ci-dessous est coloré pour indiquer les éléments qui peuvent former une phase MAX :

- M (rouge) :** Métaux de transition (Sc, Ti, V, Cr, Mn, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta).
- A (bleu) :** Éléments des groupes IIIA, IVA, VA, VIA, VIIA, et VIII.
- X (noir) :** Carbone (C) et Azote (N).

1 IA																	18 VIIA
H	2 IIa		<b>M</b>	<b>Métal de transition M</b>		<b>A</b>	<b>Élément A</b>		<b>X</b>	<b>C ou N</b>		13 IIIA	14 IVA	15 VA	16 VIA	17 VIIA	He
Li	Be											B	<b>C</b>	<b>N</b>	O	F	Ne
Na	Mg	3 IIIB	4 IVB	5 VB	6 VIB	7 VIIB	8 VIII	9 VIII	10 VIII	11 IB	12 IIB	Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	<b>Sc</b>	<b>Ti</b>	<b>V</b>	<b>Cr</b>	<b>Mn</b>	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	<b>Zr</b>	<b>Nb</b>	<b>Mo</b>	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	<b>Cd</b>	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	<b>Lu</b>	<b>Hf</b>	<b>Ta</b>	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	<b>Tl</b>	<b>Pb</b>	Bi	Po	At	Rn

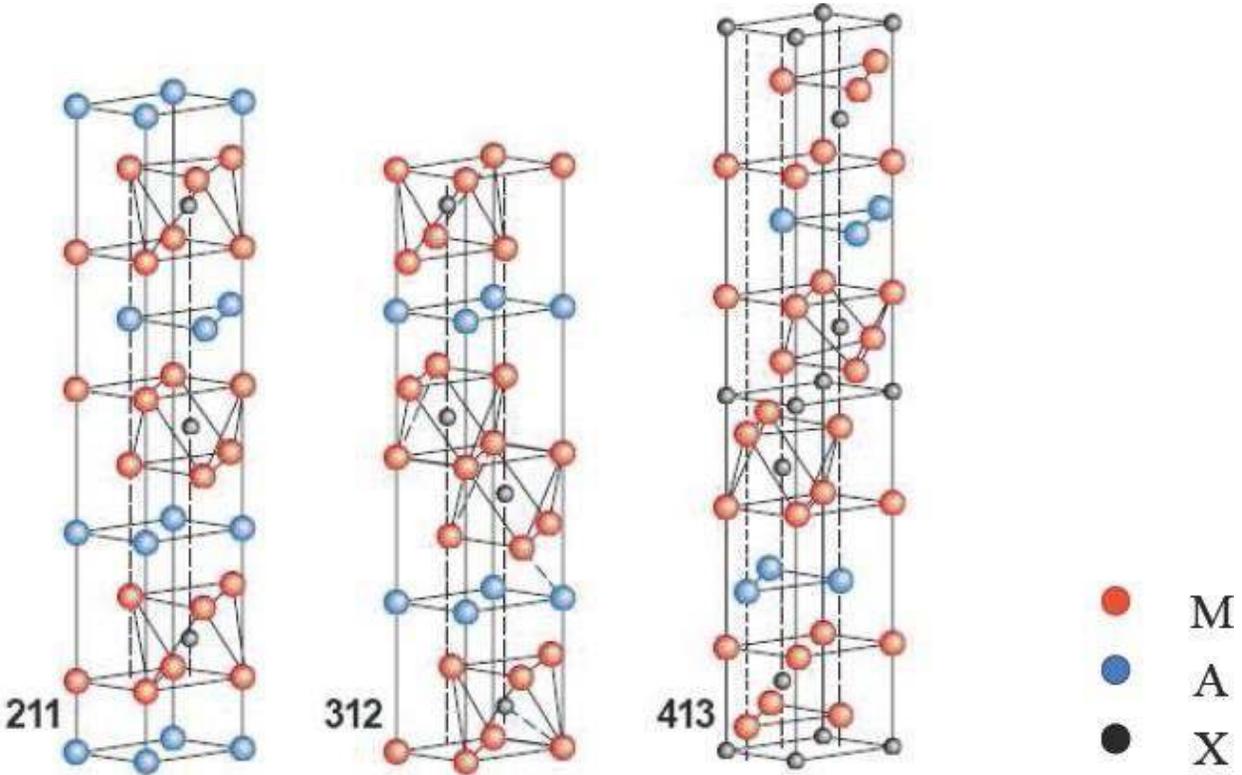
**Figure 1.1** : tableau périodique indiquant les éléments M, A et X pouvant former une phase MAX

IIB	IIIA	IVA	VA	VIA
	<b>Al</b> Ti <sub>2</sub> AlC <b>4.11</b> (3.04, 13.60) Ti <sub>2</sub> AlN <b>4.31</b> (2.989, 13.614) V <sub>2</sub> AlC <b>4.07</b> (3.1, 13.83) Cr <sub>2</sub> AlC <b>5.24</b> (2.86, 12.8) Nb <sub>2</sub> AlC <b>6.5</b> (3.1, 13.8) Ta <sub>2</sub> AlC <b>11.82</b> (3.07, 13.8) Ti <sub>3</sub> AlC <sub>2</sub> <b>4.5</b> (3.075, 18.578) Ti <sub>4</sub> AlN <sub>3</sub> <b>4.76</b> (2.988, 23.372) α-Ta <sub>4</sub> AlC <sub>3</sub> <b>12.9</b> (3.11, 24.12) β-Ta <sub>4</sub> AlC <sub>3</sub> <b>13.2</b> (3.087, 23.70) Nb <sub>4</sub> AlC <sub>3</sub> <b>7.09</b> (3.123, 24.109) Ta <sub>4</sub> AlC <sub>3</sub> <b>13.18</b> (3.092, 22.708) V <sub>4</sub> AlC <sub>3</sub> <b>5.16</b> (2.9302, 22.745)	<b>Si</b> Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub> <b>4.52</b> (3.0665,17.67) Ti <sub>4</sub> SiC <sub>3</sub> <b>4.65</b> (3.05, 22.67)	<b>P</b> V <sub>2</sub> PC <b>5.38</b> (3.077,10.91) Nb <sub>2</sub> PC <b>7.09</b> (3.28, 11.5)	<b>S</b> Ti <sub>2</sub> SC <b>4.62</b> (3.216,11.22) Zr <sub>2</sub> SC <b>6.2</b> (3.4, 12.13) Hf <sub>2</sub> SC (3.36, 11.99)
Zn	<b>Ga</b> Ti <sub>2</sub> GaC <b>5.53</b> (3.07, 13.52) V <sub>2</sub> GaC <b>6.39</b> (2.93, 12.84) Cr <sub>2</sub> GaC <b>6.81</b> (2.88, 12.61) Nb <sub>2</sub> GaC <b>7.73</b> (3.13, 13.56) Mo <sub>2</sub> GaC <b>8.79</b> (3.01, 13.18) Ta <sub>2</sub> GaC <b>13.05</b> (3.1, 13.57) Ti <sub>2</sub> GaN <b>5.75</b> (3.00, 13.3) Cr <sub>2</sub> GaN <b>6.82</b> (2.875, 12.77) V <sub>2</sub> GaN <b>5.94</b> (3.00, 13.3) Ti <sub>4</sub> GaC <sub>3</sub> <b>5.17</b> (3.069, 23.44)	<b>Ge</b> Ti <sub>2</sub> GeC <b>5.68</b> (3.07,12.93) V <sub>2</sub> GeC <b>6.49</b> (3.00,12.25) Cr <sub>2</sub> GeC <b>6.88</b> (2.95,12.05) Ti <sub>3</sub> GeC <sub>2</sub> <b>5.55</b> (3.07,17.76)	<b>As</b> V <sub>2</sub> AsC <b>6.63</b> (3.11, 11.3) Nb <sub>2</sub> AsC 8.025(3.31,11.9)	<b>Se</b>
Cd <b>Ti<sub>2</sub>CdC 9.71(3.21,4.41)</b>	<b>In</b> Ti <sub>2</sub> InC <b>6.2</b> (3.13, 14.06) Zr <sub>2</sub> InC <b>7.1</b> (3.34,14.91) Nb <sub>2</sub> InC <b>8.3</b> (3.17, 14.37) Hf <sub>2</sub> InC <b>11.57</b> (3.3, 14.73) Ti <sub>2</sub> InN <b>6.54</b> (3.07, 13.97) Zr <sub>2</sub> InN <b>7.53</b> (3.27, 14.83)	<b>Sn</b> Ti <sub>2</sub> SnC <b>6.36</b> (3.163, 13.679) Zr <sub>2</sub> SnC <b>7.16</b> (3.357, 14.57) Nb <sub>2</sub> SnC <b>8.4</b> (3.241,13.802) Hf <sub>2</sub> SnC <b>1.8</b> (3.32,14.388) Hf <sub>2</sub> SnN <b>7.72</b> (3.31, 14.3) Ti <sub>3</sub> SnC <sub>2</sub> <b>5.99</b> (3.136,18.65)	<b>Sb</b>	<b>Te</b>
	<b>Ti</b> Ti <sub>2</sub> TiC <b>8.63</b> (3.15, 13.98) Zr <sub>2</sub> TiC <b>9.17</b> (3.36, 14.78) Hf <sub>2</sub> TiC <b>13.65</b> (3.32, 14.62) Zr <sub>2</sub> TiN <b>9.6</b> (3.3, 14.71)	<b>Pb</b> Ti <sub>2</sub> PbC <b>8.55</b> (3.2, 13.81) Zr <sub>2</sub> PbC <b>9.2</b> (3.38, 14.66) Hf <sub>2</sub> PbC <b>12.13</b> (3.55, 14.4)	<b>Bi</b>	

**Tableau 1 .1 : a :** Une liste des phases MAX connues à ce jour, à la fois en vrac et en film mince [11]

## II- Structure cristallographique :

Les phases MAX présentent une structure hexagonale dont le groupe d'espace est P63/mmc. Les Figures I.3.a, b et c montrent, respectivement, la maille élémentaire des phases 211, 312 et 413 peut être décrite par l'empilement de couches d'octaèdre M6X et d'une couche d'élément A. [12]



**Figure 1.2 : Les trois mailles élémentaires des trois structures des phases MAX :**

**(a) structure 211, (b) structure 312 et (c) structure 413 .[12]**

Les plans métalliques A sont donc séparés d'une couche d'octaèdres dans une phase M2AX ou (211), deux couches dans une phase M3AX2 (ou 312) et trois couches dans une phase M4AX3 (ou 413).figure I.4 Cette structure particulière fait que les phases MAX peuvent être qualifiées comme étant des matériaux nanolamellaires ce qui est clairement mis en évidence sur les images de microscopie électronique haute résolution (HRTEM) [12] Une image en Z-contraste de la phase MAX Ti3SiC2 est présenté sur la Figure I.5 et montre les empilements caractéristiques. Les octaèdres forment une

structure compacte dans laquelle les atomes du métal de transition définissent des sites octaédriques, occupés par un atome de carbone ou d'azote.

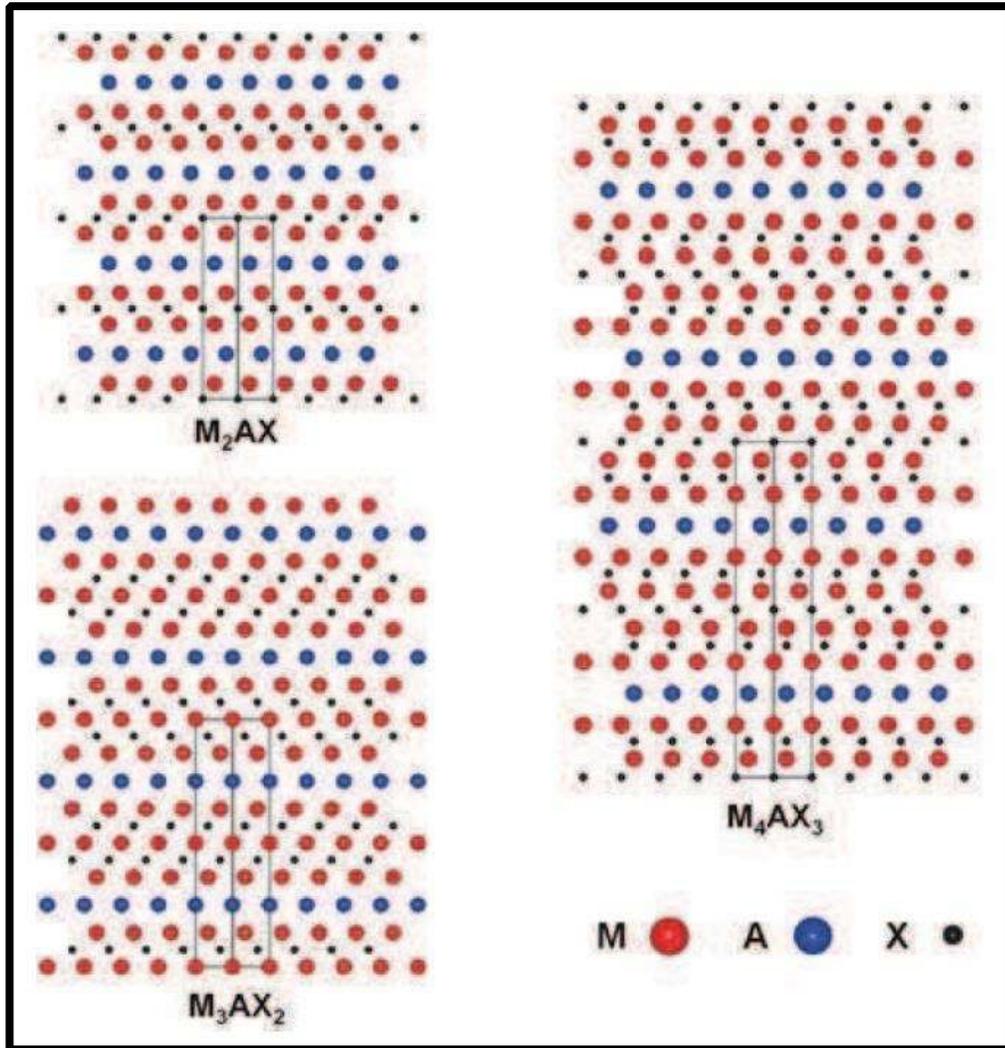
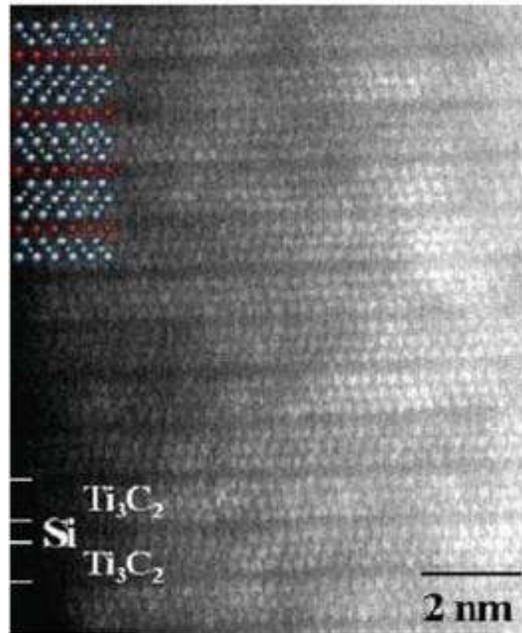


Figure 1.3 : Enchainements des plans pour les structures 211, 312 et 413.[12]

Cette structure particulière fait que les phases MAX peuvent être qualifiées comme étant des matériaux nano lamellaires ce qui est clairement mis en évidence sur les images au microscopie électronique haute résolution (METHR), a titre d'exemple on observe nettement sur la figure (1.4) un contraste chimique montrant l'alternance des unités  $Ti_3C_x$  et des plans purs de silicium caractéristiques de la structure 312 et  $Ti_3SiC_x$ . [12]



**Figure 1.4 : Image METHR de  $Ti_3SiC_2$ [13].**

Sur beaucoup de points il existe une ressemblance étroite, tant du point de vue structural que des propriétés, entre la phase  $M_{n+1}AX_n$  et le composé binaire stœchiométriques  $M_{n+1}X_n$  auquel elle s'apparente, il est important ici de rappeler leurs similarités structurales, ainsi, Barsoum [14] a illustré la transformation de  $Ti_3SiC_2$  en  $TiC$  par un processus comprenant trois étapes représenté schématiquement sur la figure (1.5) [15], on remplace tout d'abord des atomes de silicium par des atomes de carbone, (a) il en résulte une structure de type NaCl fortement maclée où les plans précédemment occupés par les atomes de silicium sont maintenant des plans miroir, (b) on supprime ensuite le maillage entre unités  $Ti_3C_2$  adjacentes par une rotation autour d'un axe perpendiculaire à l'axe c, (c) on obtient ainsi un plan (110) de  $TiC$ , dans le cas de  $Ti_3SiC_2$  à cette transformation est associée une diminution de 15 % en volume de la maille, cette transformation est l'un des modes préférentiels selon lequel  $Ti_3SiC_2$  réagit et se décompose.

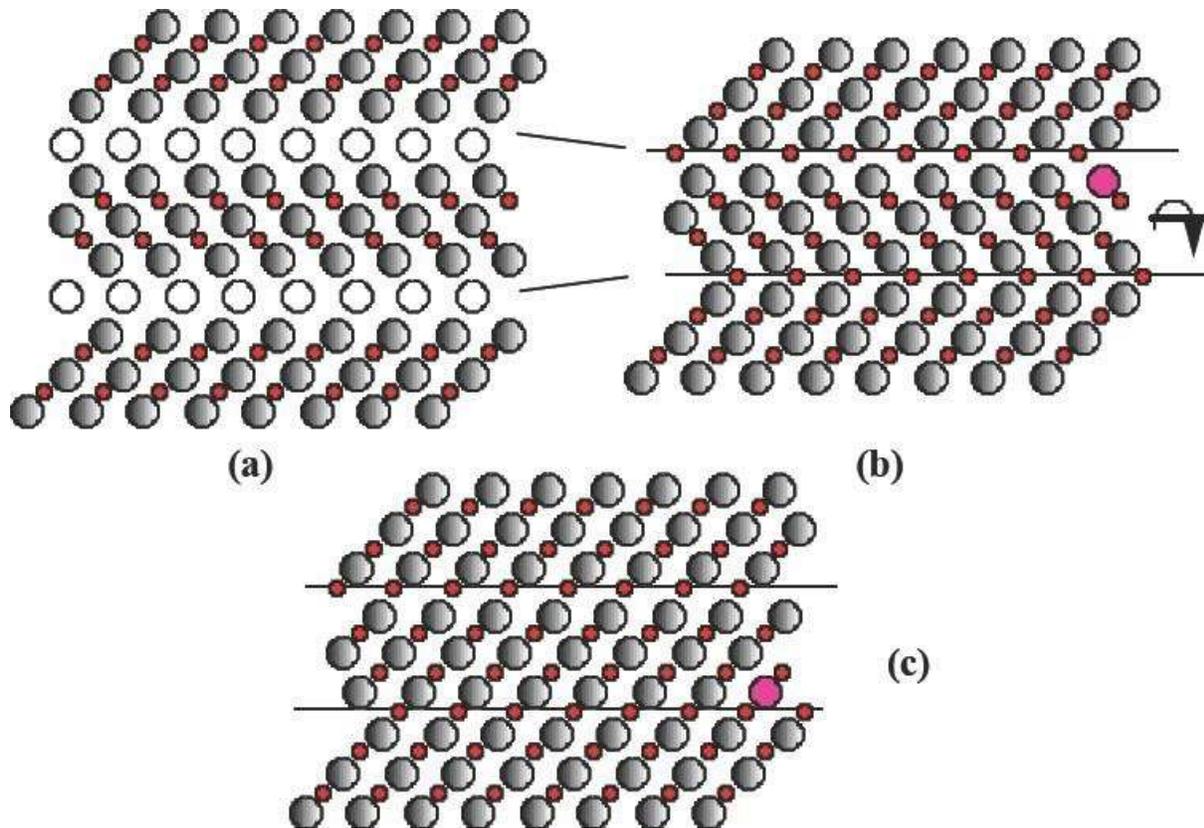


Figure 1.5 : a) plan (1120) de  $Ti_3SiC_2$ , b) remplacement des atomes Sipar C et rotation supprimant le maclage, c) structure finale plans (110) de MC.[15]

### III- liaison interatomique

Les résultats de calculs sont prouvés que les principaux types de liaison qui se trouve dans les phases MAX sont : métalliques, covalentes et ioniques.

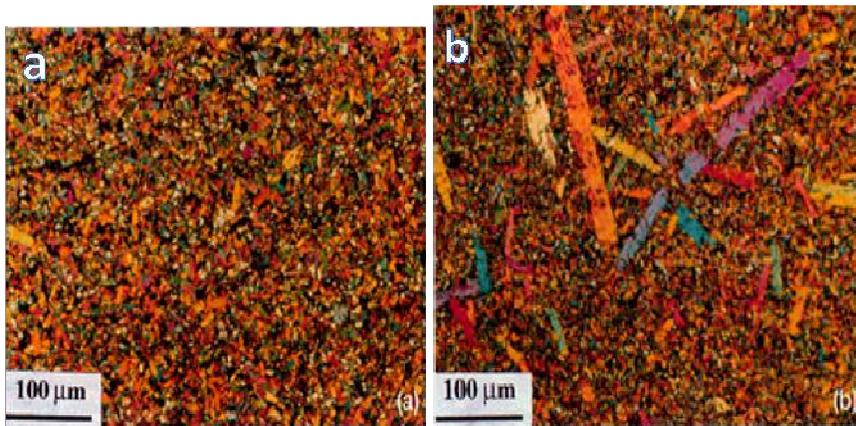
De manière générale, on retiendra que les principales liaisons interatomiques dans les phases MAX sont les suivantes :

- a- Les atomes M et X forment une liaison covalente forte dans les couches M - X ce qui contribue à la grande rigidité des phases MAX.
- b- La liaison covalente M - A est généralement moins forte que la liaison M - X.
- c- La liaison métallique M – M

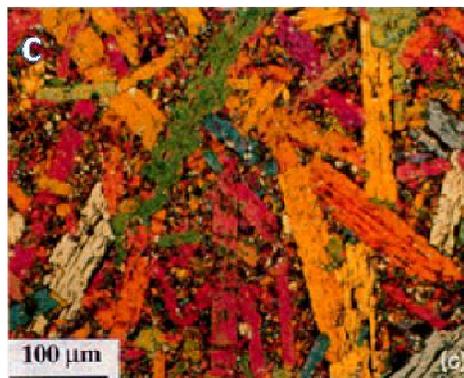
#### **IV- Microstructure :**

La structure générale d'une céramique peut être composée d'une phase ou plusieurs phases différentes séparées par des joints de grains, des défauts ou des impuretés peuvent être présents à cause du procédé d'élaboration.

Lors de la synthèse du  $Ti_3SiC_2$  par passage isostatique à chaud [16], El-Raghy et al. ont étudié les structures finales obtenues, ce sont trois types de microstructures différentes. Ces derniers varient en fonction de la température et le temps de maintien (Figure 1.7 a, b, c) : une microstructure à grains fins (autour du micron, notée FG), une microstructure à gros grains (entre quelques dizaines et quelques centaines de microns, notée CG) et une microstructure intermédiaire avec de gros grains dans une matrice de grains fins.



**Structure FG (t=8h) Structure CG- FG (t=16h)**



**Structure CG (t=24h)**

Figure I.7 : Observation optique du  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  élaboré par HIP à 1450°C [16]

## V - Propriétés des phases MAX :

Les phases MAX combinent les meilleures propriétés des métaux et des céramiques, thermiquement, élastiquement, chimiquement et électriquement, les phases  $\text{M}_{n+1}\text{AX}_n$  partagent les mêmes avantages que l'élément binaire  $\text{MX}_n$  correspondant

### 1-Propriétés électriques :

Les phases MAX sont de bons conducteurs électriques : Leurs conductivités électriques se situent dans la gamme entre  $0.37 \cdot 10^6 (\Omega \cdot \text{m})^{-1}$  et  $14.3 \cdot 10^6 (\Omega \cdot \text{m})^{-1}$  correspondant des valeurs de résistivité entre  $0.07 \cdot 10^6 (\Omega \cdot \text{m})$  et  $2.7 \cdot 10^6 (\Omega \cdot \text{m})$  ce qui les place dans le domaine de la conduction métallique, comme dans le cas des métaux, leur conductivité augmente linéairement avec la diminution de la température et les résistivités décroissent linéairement lorsque la température décroît [9] (voir la figure (1.8)) et leur comportement peut être décrit par la relation :

$$P(T) = P_{300} [1 + \alpha (T - 300)] \quad \text{pour } T > 100\text{K}$$

Où  $\alpha$  est le coefficient de température de la résistivité.

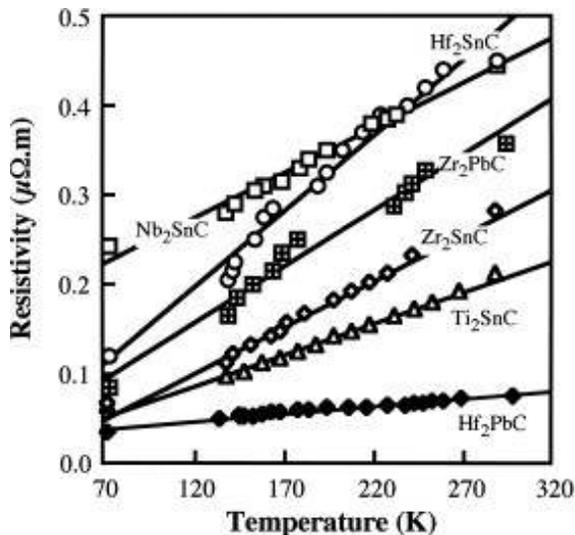


Figure 1.8 : résistivité Électrique de quelques phases MAX en fonction de la température. [17]

Les résistivités des quelques phases MAX sont représentés en fonction de la température dans la figure (1.8), elles sont indiqués que la conductivité électrique de  $\text{Hf}_2\text{SnC}$  s'étende au minimum  $2.2 \cdot 10^6 (\Omega \cdot \text{m})^{-1}$  et celle de  $\text{Hf}_2\text{PbC}$  s'étende au maximum  $13.4 \cdot 10^6 (\Omega \cdot \text{m})^{-1}$  et les autres tombant dans l'intervalle de  $2.2 \cdot 10^6 (\Omega \cdot \text{m})^{-1}$  jusqu'à  $13.4 \cdot 10^6 (\Omega \cdot \text{m})^{-1}$ . Ainsi ; on constate que Électriquement, les phases MAX partagent presque les mêmes avantages que l'élément binaire MX correspondant . On peut noter aussi que la conductivité de  $\text{Hf}_2\text{PbC}$  est comparable celle de l'aluminium

## **2-Les propriétés élastiques :**

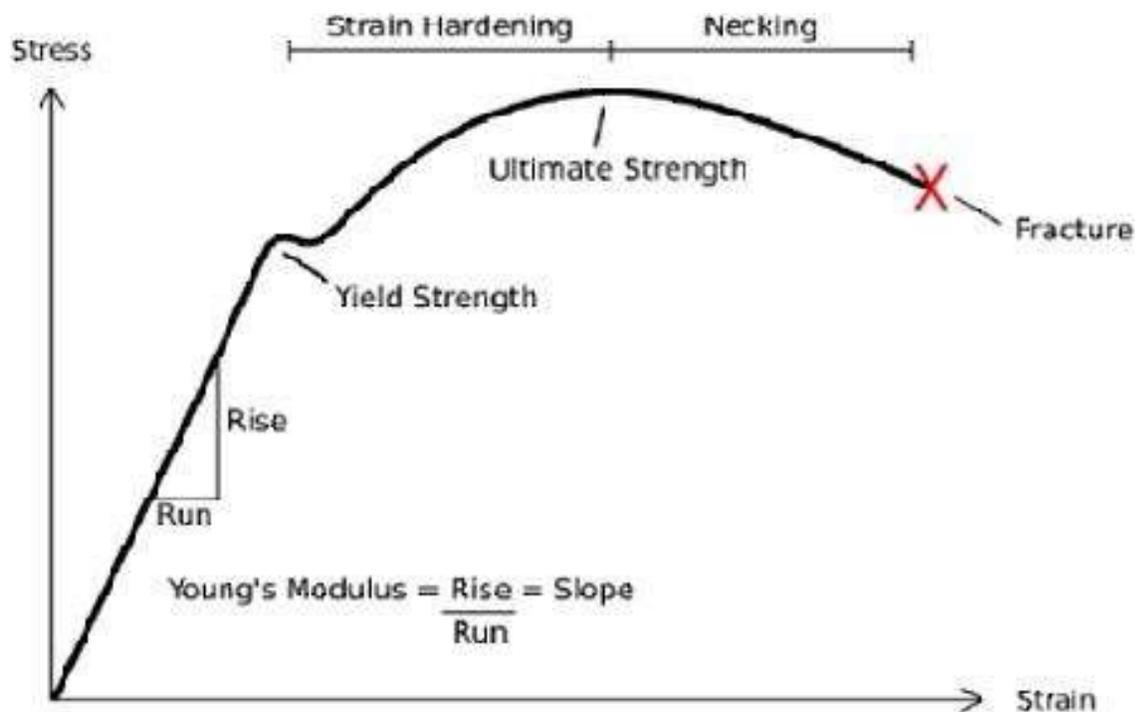
Soumis une contrainte, un cristal se déforme de manière linéaire par rapport cette Contrainte pourvu que la déformation engendré soit faible, lorsque la contrainte est Supprimé, le matériau revient dans son état standard de manière réversible, ce comportement observé pour tous les matériaux est dit Élastique, si la déformation dépassent certain seuil, deux comportements sont observés : [18]

- **Matériaux fragiles :**

Le matériau rompt avant d'avoir quitté le régime élastique, la rupture dite fragile est caractérisé par l'absence de déformation plastique macroscopique et donc par la propagation très rapide des fissures avec faible consommation d'énergie, la rupture est bien nette, elle suit des plans cristallographiques, on parle de rupture par clivage (exemple : Verres, céramiques et basse température les métaux cubiques centrés ou certains polymères).

- **Matériaux ductiles :**

Au-delà du régime élastique (marqué par la limite d'élasticité) apparat le régime plastique, voir figure (1.9), le matériau commence se déformer de manière irréversible, ceci se produit par un glissement des plans atomiques les uns sur les autres, ce glissement de plans atomiques se fait grâce au déplacement de défauts linéaires appelés dislocations, de la limite d'élasticité la contrainte ultime, on observe un régime de durcissement par déformation plastique aussi appelé écrouissage.[19]



**Figure 1.9 : Courbe contrainte-déformation typique d'un matériau ductile.**

Ce durcissement est dû aux mouvements des dislocations atomiques, enfin au-delà de la contrainte ultime, un étranglement se forme (necking) puis le matériau rompt, la limite d'élasticité d'un matériau dépend de plusieurs facteurs dont les principaux sont :

- Les forces de cohésion interatomique : Plus les liaisons entre atomes sont importantes, plus il est difficile de les déplacer donc plus la limite d'élasticité est élevée.
- La structure cristalline : Les glissements - les déplacements des dislocations se font plus facilement sur les plans atomiques ayant une forte densité, les cristaux ayant le plus de possibilités de glissements sont les cristaux de structure cubique à face centrée, de fait, les matériaux les plus ductiles or plomb, aluminium, cuivre sont cubiques à face centrée.
- Les atomes étrangers bloquent les dislocations, les métaux purs sont plus ductiles que les métaux alliés.

- Les dislocations sont bloquées par les joints de grain, plus il y a de joints de grain, donc plus les cristallites sont petits, plus la limite d'élasticité est élevée.
- Les dislocations se bloquent entre elles, plus le matériau contient de dislocations, plus la limite d'élasticité est élevée (écrouissage). Ces facteurs dépendent entre autres de la température donc la limite élastique dépend elle aussi de la température.

L'élasticité d'un matériau interprété par une grandeur physique appelée le module élastique, ce module mesure de la rigidité d'un matériel, les solide qui sont soumis aux petites déformations sont décrit par la loi de Hooke

$$\sigma = Y \varepsilon$$

**où Y est Module de Young et  $\sigma$  est la contrainte éprouvée par le matériel.**

Les phases MAX sont élastiquement rigide sont caractérisé par un module de Young autour de **300 GPa** , les structure **211**, comportant moins de liaisons **M-X** que les autres sont un peu moins rigides que les composés **312** .**(Ti<sub>2</sub>SnC)=275,4GPa,E (Zr<sub>2</sub>SnC)=252,1 GPa** et **E(Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>)=320 GPa**. De la même manière les modules de compression B de toutes les structures des phases MAX sont compris entre **120 GPa** et **200 GPa** (par exemple **B (Ti<sub>2</sub>SnC = 159 GPa, Zr<sub>2</sub>SnC = 149 GPa)**).[20]

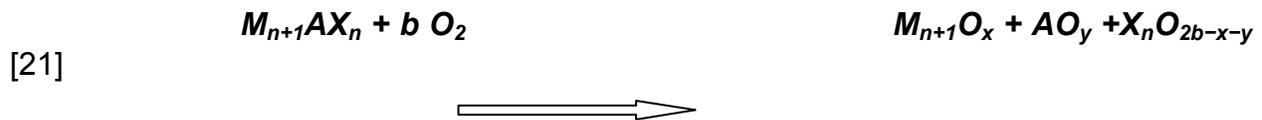
Les coefficients de Poisson de tous ces matériaux est proche **0,2** , bien que les températures de Debye des phases MAX soient relativement élevées et comparables à celles des céramiques plutôt qu'à celles des métaux.

### **3-Propriétés chimiques :**

Les phases MAX présentent d'excellentes résistances électrique et thermique, ces critères leur permettent l'implication en applications à haute température, cependant, pour cela la résistance à l'oxydation est un facteur tout autant majeur.

De nos jours, les études sur l'oxydation des phases MAX ont abouti à compter trois types d'oxydes : l'oxyde de silicium (SiO<sub>2</sub>), l'oxyde de chrome (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) et l'alumine (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [21] \*

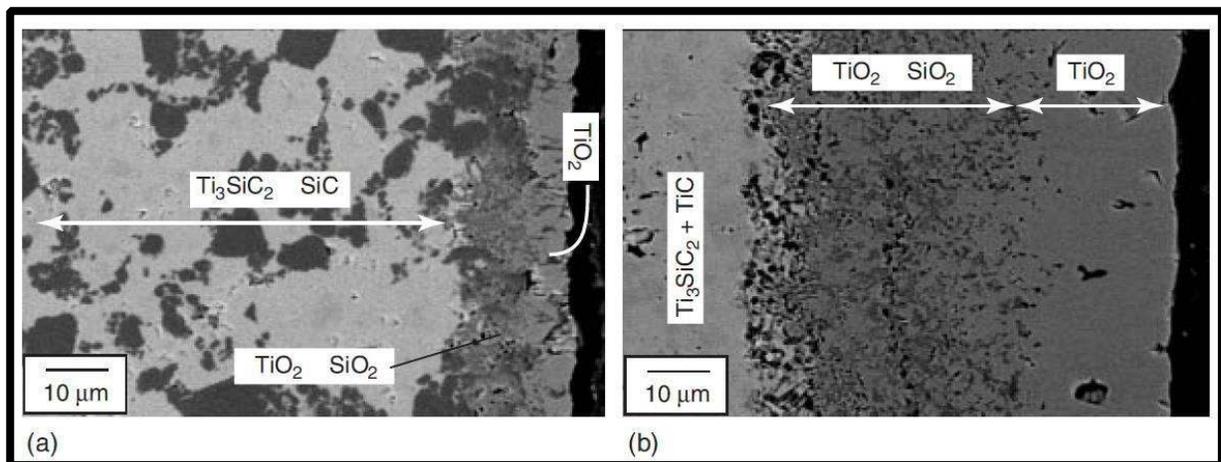
Généralement la formule d'oxydation des phases MAX est la suivante :



Des études sur l'oxydation des phases MAX à base de Titane (Ti) ont eu une couche de TiO<sub>2</sub> pure puis une autre couche interne qui est un mélange de TiO<sub>2</sub> et SiO<sub>2</sub>, si on prend le Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> comme exemple.

Ces résultats sont obtenus après l'étude faite par Barsoum, El Raghy et Ogbuji en 1997, ont démontré que la résistance à l'oxydation de la phase MAX Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> avec 30 % de phase secondaire de carbure de silicium (SiC) est meilleure face à la même phase et même pourcentage de phase secondaire de carbure de titane (TiC).[21]

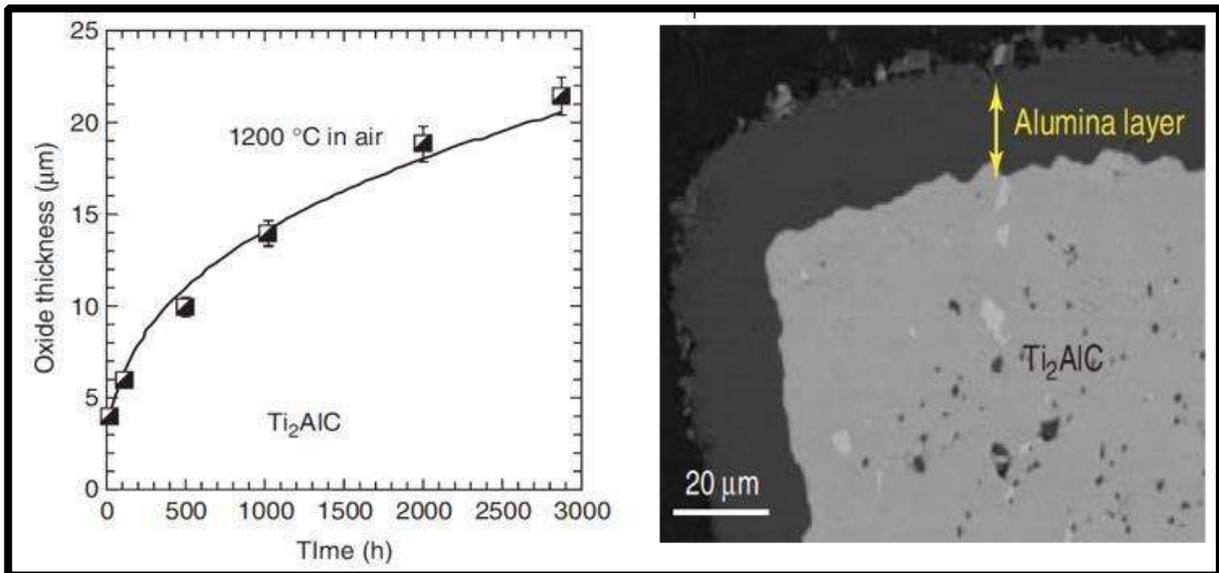
Ces études ont été confirmées en 2008 par Zhang et al [22] . La résistance à l'oxydation de la phase Max Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> est améliorée avec un pourcentage plus élevé de carbure de silicium (SiC). La Figure (1.10) montre une imagerie MEB des deux phases MAX Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>/SiC et Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>/TiC.



**Figure 1.10 : Imagerie MEB qui montre la couche d'oxydation des deux phases MAX a) Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>/SiC et b) Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>/TiC [23]**

Dans le cas d'autres phases MAX tels que Ti<sub>2</sub>AlC et Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>, les résultats obtenus est une couche de TiO<sub>2</sub> plus une couche protectrice d'Alumine (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Une imagerie MEB de la phase MAX Ti<sub>2</sub>Al oxydé à l'air avec une température de 1350°C et un temps de maintien de 2800h est illustrée sur la Figure (1.11) Cette couche

augmente avec l'augmentation de la température et le temps de maintien jusqu'à un certain stade de saturation ou la cinétique est plus lente que la parabole.



**Figure 1.11 :a. Imagerie MEB de la phase MAX Ti<sub>2</sub>AlC oxydé à l'air à 1350°C, pendant 2800h. b. L'épaisseur de la couche d'oxyde en fonction du temps de maintien [21]**

#### **4-Propriétés thermique :**

Les phases MAX sont candidats pour de nombreuses applications à haute température, cependant il est important de comprendre leurs propriétés thermiques et leur comportement à haute température

Comme la majorité des céramiques techniques, les phases MAX sont également de très bons conducteurs de chaleur, avec des conductivités thermiques se situant dans la gamme de 12 à 60 W/ (m .K) à température ambiante [21]

- **Conductivité thermique ;**

La dépendance en température des conductivités thermiques,  $k_{tot}$  est présent dans la fig. 1.12 pour les composés ternaires **Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>** [23], **Ti<sub>2</sub>AlC** [24], **Ti<sub>4</sub>AlN<sub>3</sub>** [25] et **Nb<sub>2</sub>SnC** [26].

Ti<sub>2</sub>AlC possède la conductivité thermique la plus élevée, Ti<sub>4</sub>AlN<sub>3</sub> la plus faible avec Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> et Nb<sub>2</sub>SnC entre les deux. Les conductivités thermiques de Ti<sub>2</sub>AlC et Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> sont plus élevés que celle du titane pur.

On observe une variabilité des pentes des courbes. Elles sont positives pour Nb<sub>2</sub>SnC et Ti<sub>4</sub>AlN<sub>3</sub> et négatives pour les deux autres composés. En général,  $k_{tot}$  est donné par :

$$k_{total} = k_e + k_{ph}$$

où  $k_e$  et  $k_{ph}$  sont respectivement les contributions des électrons et de photon à  $k_{tot}$ . La partie électronique  $k_e$  peut être estimée par la loi de Weidman-Franz :

$$k_e = \frac{L_0 T}{\rho}$$

Où  $\rho$  est la résistivité électrique à la température  $T$ , et  $L_0$  le nombre de Lorenz égal à  $2.45 \times 10^{-8}$

$\Omega/K^2$ . Comme décrit précédemment, à des températures plus élevées que 70 K, les résistivités peuvent être représentées par :

$$\rho = at + b$$

Où  $a > 0$ , et  $b$  est l'intersection à 0 K. À plus hautes températures nous avons :

$$k_e = \frac{L_0 T}{at + b}$$

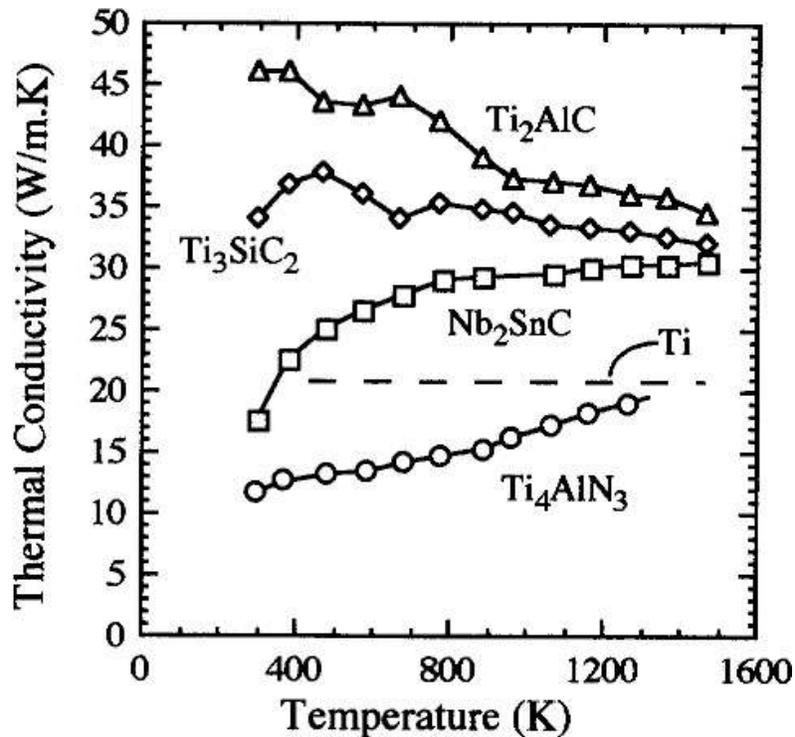


Fig. 1.12 dépendance en température de la conductivité thermique des composés ternaires.

### -Les résistivités du titane pur ont été superposées.

Reconnues comme étant des composés relativement réfractaires, les phases MAX présentent un comportement unique en matière de décomposition et cela sans atteindre l'état de fusion (ils ne fondent pas). Cela est expliqué par le simple fait que ces composés ne possèdent absolument pas de température de fusion et aussi par le phénomène de décomposition péristaltique au cours duquel les phases MAX manifeste une phase liquide riche en élément A et en une phase  $Mn+1Xn$  de carbures ou de nitrures.

Généralement, la température de début de décomposition varie de 850°C pour le Cr<sub>2</sub>GaN, [27] allant à des hautes températures pour certains phase MAX, à titre d'exemple le Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>, qui sont réfractaires jusqu'à des températures supérieures à 2300°C[28] . On observe alors une décomposition où il se produit la perte de l'élément A qui s'évapore généralement dans le cas d'un milieu inerte.

Les valeurs de résistivités thermiques du tableau 1.2. Les mesures de conductivités pour TiC<sub>x</sub>, TiN<sub>0,99</sub> et NbC<sub>x</sub> sont également présentées.

Composés	$k_{total}$		300K		1300K	
	300K	1300K	$k_e$	$k_{ph}$	$k_e$	$k_{ph}$
Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub>	34	33	33 (97%)	~ 1 (3%)	32 (97%)	~ 1 (3%)
Nb <sub>2</sub> SnC	17.5	30.5	12.5 (72%)	5 (28%)	25 (82%)	5(18%)
Ti <sub>4</sub> AlN <sub>3</sub>	12	20	2.8 (23%)	9.2 (77%)	10 (50%)	10 (50%)
Ti <sub>2</sub> AlC	46	36	20 (43%)	26 (57%)	NA	NA
TiC <sub>x</sub>	33.5	39	12 (36%)	21.5 (64%)	24 (66%)	15 (38%)
TiC <sub>0.96</sub>	14.4	33.4	7.35 (50%)	7.05 (50%)		
TiN <sub>0.99</sub>	27.4	45.3	29.4			
NbC <sub>x</sub>	14		21			

**Tab. 1.2** – Quelques valeurs de conductivité thermique (W/m K) pour un certain nombre de carbures ternaires, TiC<sub>x</sub>, TiN<sub>0.99</sub> et NbC<sub>x</sub>[29]

- En résumé, des études supplémentaires sont nécessaires pour affirmer ou infirmer les informations discutées ci-dessus. Il est cependant possible de conclure que les propriétés thermiques des phases MAX dépendent essentiellement de la façon dont est lié l'élément A à la structure. Dans le cas où A est faiblement lié, les couches d'éléments A sont, potentiellement des diffuseurs de phonons et dans ce cas la contribution  $k_{ph}$  à  $k_{tot}$  peut être considérablement réduite. De plus, une forte diffusion phonon-défaut est toujours possible. Finalement, la raison pour laquelle ces phases conduisent bien la chaleur est essentiellement due à leur bonne conductivité électrique.

## **5-Propriétés mécaniques :**

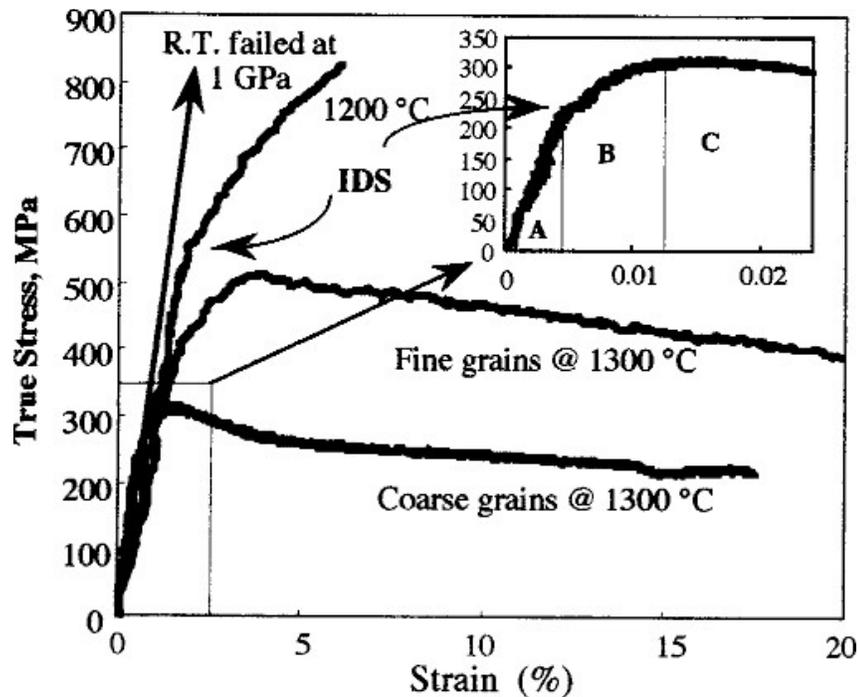
Les propriétés mécaniques des phases MAX sont étonnantes. La majorité des études a été effectuée sur le composé  $Ti_3SiC_2$ . Comme la plupart des matériaux, les propriétés mécaniques de  $Ti_3SiC_2$  dépendent de la taille des grains. Dans les prochains paragraphes, on fera allusion à deux types de microstructures différentes : microstructures à petits grains (FG

: fine grains) et gros grains (CG : Coarse Grains).

- **Comportement en traction et en compression :**

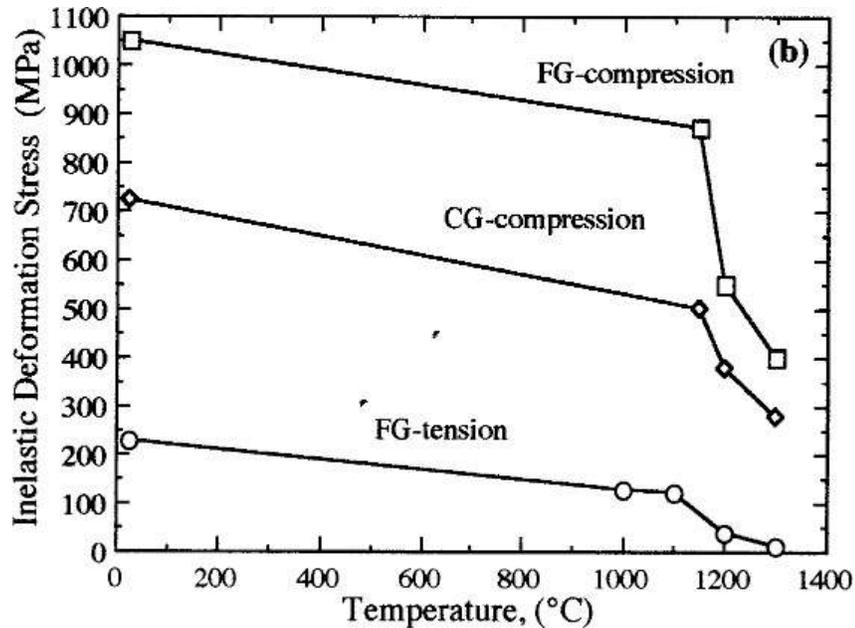
Les courbes déformation-contrainte typiques des composés  $Ti_3SiC_2$  déformés par compression à différentes températures sont reproduites sur la figure 1.13 [30]. À température ambiante et pour une vitesse de déformation de  $5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ , la rupture est fragile. La contrainte à la rupture est fonction de la taille de grains : pour les microstructures à petits grains elle a lieu à environ 1 GPa et pour celles à gros grains à environ 700 MPa. À  $1200^\circ\text{C}$  il apparaît une zone non linéaire dans la courbe d'élongation-contrainte suivie d'une région de durcissement. À  $1300^\circ\text{C}$ , la réponse déformation-contrainte en compression, présente trois étapes, dénotées respectivement A, B, C (Fig. 1.13).

(a) un régime élastique (b) une étape de déformation inélastique, ou régime de durcissement apparent, et (c), un adoucissement avant rupture. À plus hautes températures, l'étendue du régime d'adoucissement est plus importante que celui du régime de durcissement. Les allongements à la rupture sont alors supérieurs à 15 %.



**Fig. 1.13** – Courbes d’*d*éformation-contrainte de  $Ti_3SiC_2$  a différentes températures pour différentes tailles de grains. On remarquera ici l’apparition de 3 régimes en compression [30]

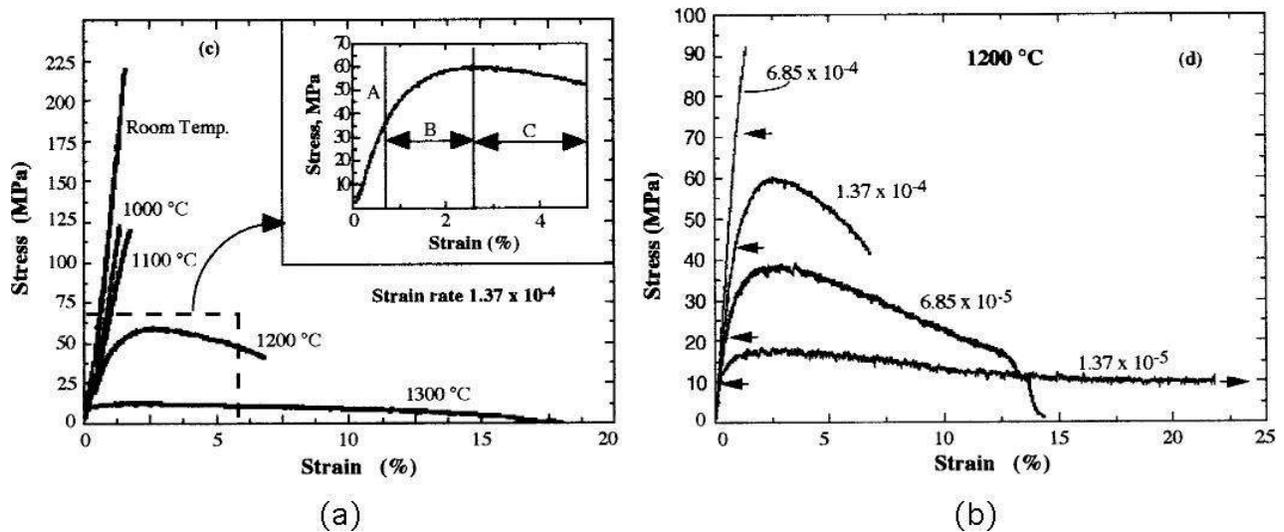
Puisque la transition entre les régimes de déformation plastique ne correspond pas a une véritable limite élastique, la contrainte a laquelle apparait cette transition est appelée contrainte de déformation inélastique (CDI). Un tracé des CDI en fonction de la température pour des essais de compression est présente sur la figure 1.14. Il est clair qu’un adoucissement important apparait pour des températures supérieures a  $1100^{\circ}C$ . Cette dernière température peut être considérée comme la température de transition fragile-ductile du matériau. D’après la figure 1.14, la CDI dépend fortement de la microstructure de l’échantillon : elle est plus élevée pour les microstructures a grains fins pour des essais en compression. De plus elle varie beaucoup selon la nature de l’essai pour une microstructure donnée.



**Fig. 1.14 – Courbes contraintes de déformation inélastique pour des différentes microstructures de Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>**

La dépendance en température de la réponse en tension des échantillons a grains fins [31],

(figure 1.15) pour une vitesse de déformation de  $1.38 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ , est semblable à celle obtenue lors d'essais en compression : on observe ici aussi un adoucissement considérable supérieur à  $1100^\circ\text{C}$ . Les allongements à la rupture dépendent de la température mais aussi de la vitesse de déformation. Une telle sensibilité à la vitesse de déformation, proche de 0.5, correspond davantage à un comportement de solides superplastiques qu'à des métaux ou céramiques classiques [32][33][34]

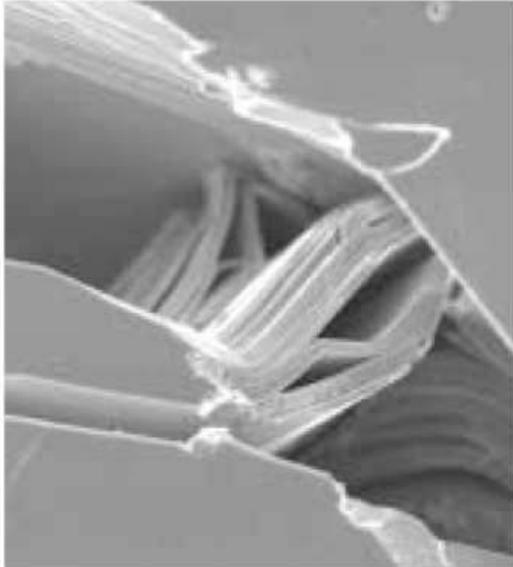


**Fig. 1.15 – Courbes contraintes de déformation en tension Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> (petits grains) : (a) : en fonction de la température (b) en fonction de la vitesse de déformation a 1200 °C**

Il est important de noter que malgré leurs différences évidentes, Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> et la glace se comportent de manière très similaire quand on compare leurs propriétés mécaniques [35]. Ce résultat plutôt surprenant provient du fait que ces deux matériaux sont des solides polys cristallins plastiquement très anisotropes : la déformation se fait majoritairement, si ce n'est exclusivement, par glissement dans les plans de base. Cette anisotropie explique en l'occurrence pourquoi la réponse de ces solides aux contraintes est si dépendante de la vitesse de déformation. Si la contrainte est appliquée rapidement, les deux matériaux sont fragiles mais si la vitesse de chargement devient faible, ils deviennent légèrement plastiques (figure 1.15 b). Dans chaque cas les microfissures et la nature des liaisons jouent un rôle déterminant dans leur réponse fragile.

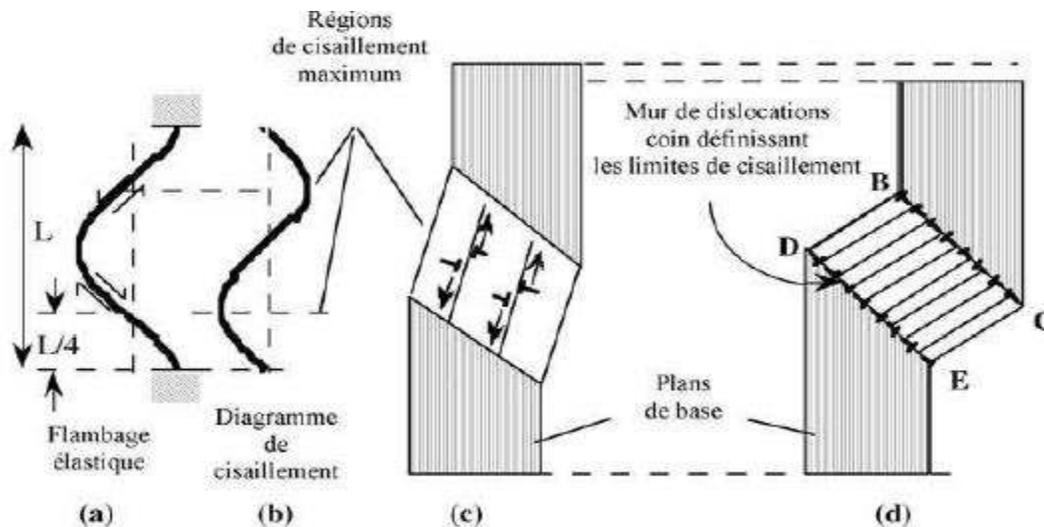
- **Mécanisme de déformation et " kink band " :**

La formation des bandes de pliage apparait essentiellement dans les matériaux ayant une forte anisotropie de leur résistance au cisaillement quant on les sollicite parallèlement aux plans de moindre résistance. Orowan fut le premier a observer la formation de bandes de pliage pour des cristaux hexagonaux de zinc sollicités parallèlement a leur plan de base [36]. Plus tard



**Fig. 1.16** – bandes de déformation dans  $Ti_3SiC_2$  reliées par des ligaments provenant de grains fortement déformés

Hess et Barrett [37] proposèrent un modèle pour expliquer la formation de ces bandes à partir d'un glissement ordonné de dislocations. Les principales étapes de leur modèle sont représentées schématiquement sur (la figure 1.17). Sous chargement, une longue colonne mince d'une certaine longueur  $L$  subit un flambage et dans le cas d'une symétrie parfaite, les zones, où les contraintes de cisaillement sont maximales, sont localisées à  $L/4$  et  $3L/4$ . Au-delà d'une valeur critique, cette valeur devient suffisante pour créer dans un volume, des paires de dislocations de signes opposés qui se déplacent en direction opposée (figure 1.17 a). Il en résulte l'apparition de deux régions où le réseau est fortement perturbé séparées l'une de l'autre et d'un cristal non déformé par deux sous-joints de flexion bien définis et notés BC et DE sur la (figure 1.17 b). Ces sous-joints contiennent des dislocations coins de même signe ce qui induit une rotation des plans cristallins. De tels sous-joints de flexion ne peuvent exister que dans les matériaux qui ne sont pas sujet au maillage. Les métaux hexagonaux ou les alliages ayant un rapport  $c/a > 1.73$  présentent ce comportement sous l'effet d'une contrainte de compression [37]. Il n'est donc pas surprenant que les phases MAX, dont le rapport  $c/a$  est bien supérieur à cette valeur, se déforment suivant ce mécanisme [37]. Selon ce modèle il n'est pas nécessaire que le plan ou appart au sous-joint de flexion coïncide avec un plan cristallographique, son orientation dépende simplement de la contrainte appliquée.



**Figure 1.17 :** Représentation schématique du mécanisme de formation des sous-joints de flexion [37]

- **Resistance a l'endommagement :**

La dureté des phases MAX est faible et plutôt anisotrope par rapport à la dureté des phases MX. La dureté des phases ternaires synthétisées jusqu'à présent est généralement comprise entre 2 et 5 GPa. La valeur la plus élevée de 5.5 GPa est observée dans le cas de  $Ti_3AlC_{0.5}N_{0.5}$  [38]. Pour certaines phases MAX comme  $Ti_3AlC_2$ , la dureté est fonction de la charge appliquée (fig. 1.18).

Les céramiques poly cristallines sont fragiles à température ambiante. C'est pour cette raison que les céramiques poly cristallines sont difficiles à usiner, sensibles aux chocs thermiques et à la présence de défauts pouvant être introduits pendant leur élaboration. Cela rend les phases MAX d'autant plus intéressantes puisqu'elles sont raisonnablement usinables. La tolérance à l'endommagement de  $Ti_3SiC_2$  et de  $Ti_3AlC_2$  [38] en fonction de la charge appliquée est représentée sur la figure (1.18). Le comportement attendu pour une céramique parfaite est représenté en pointille. La zone hachurée sur l'axe des ordonnées représente la résistance à la flexion résultant des fissures naturelles dans le matériau.

Il est bien visible que pour  $Ti_3AlC_2$  la résistance à la flexion post-indentation n'est pas fonction de la charge. Le matériau étant relativement mou (dureté comprise entre 5 GPa et 3.5 GPa), une indentation sous une force de 300 N induit la création de défauts de taille avoisinant 0.4 mm. Un tel défaut représente près de 20% de la largeur de l'échantillon et 27% de son épaisseur mais la baisse de la résistance à la flexion n'est que de

25% (passe de 375 à 300 MPa). Une indentation avec une force appliquée de 100 N ne réduit la valeur de la résistance à la flexion que de 7%. Ces commentaires restent vrais pour  $Ti_3SiC_2$  pour lequel la résistance à la flexion est représentée en fonction de la charge appliquée pour deux tailles de grains (fig. 1.18). La diminution à la résistance est plus importante dans le cas de ce composé, les fissures naturelles de  $Ti_3SiC_2$  étant du même ordre de grandeurs que les tailles de grains.

Les indentations Vickers dans les solides les plus fragiles entraînent la formation de fissures abruptes qui naissent typiquement aux coins de l'empreinte

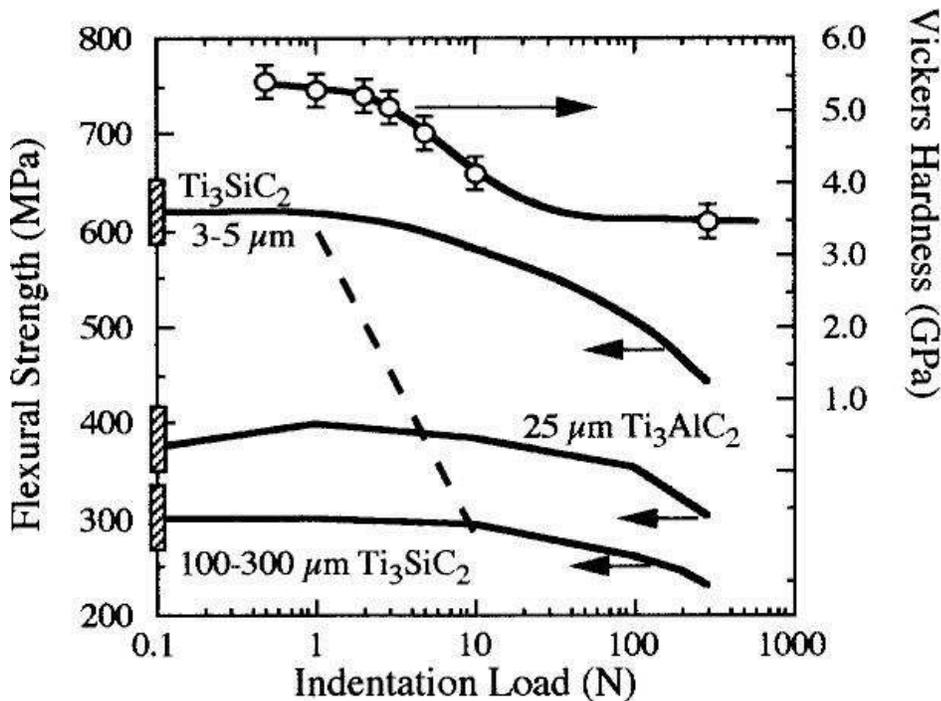
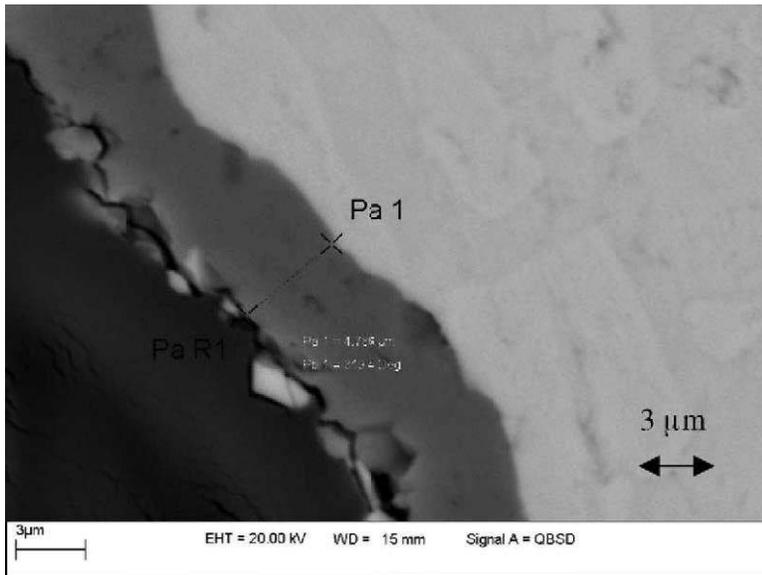


Fig. 1.18 – Resistance à la flexion des phases MAX[38]

## 6-Resistance a l'oxydation :



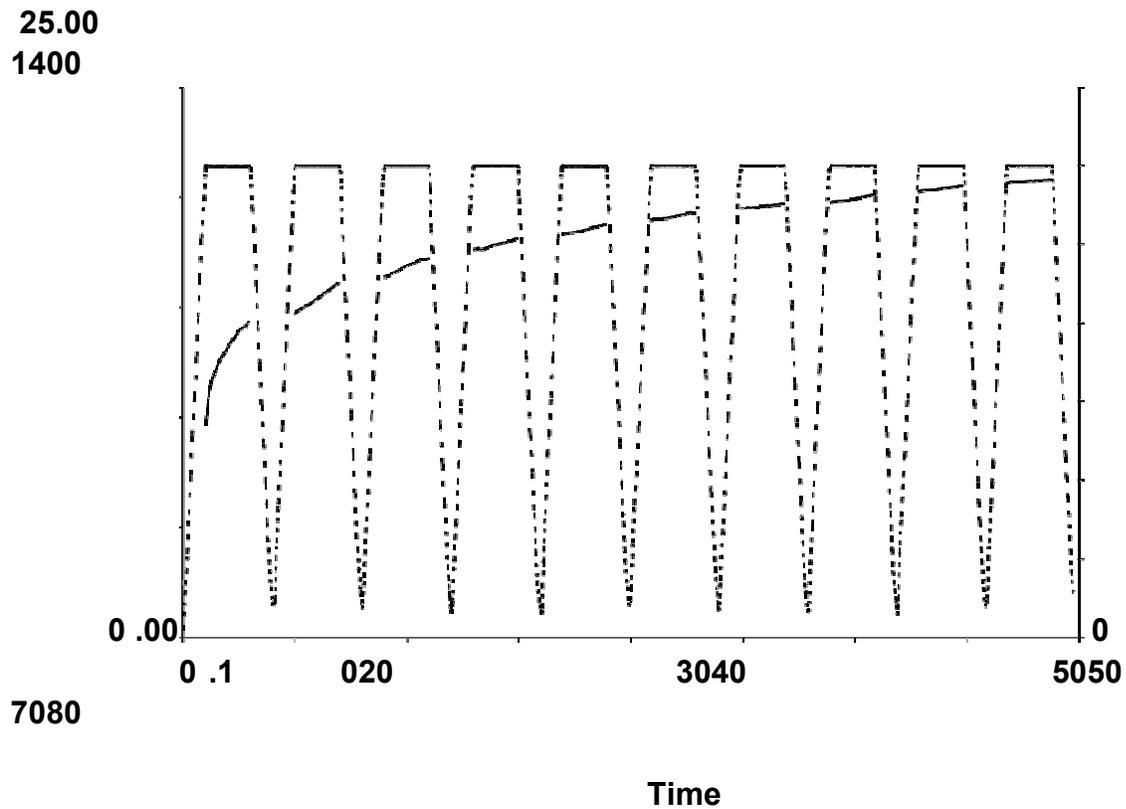
**Fig. 1.19**– Image en microscopie électronique à balayage : apparition d'une couche de 5  $\mu\text{m}$  après oxydation a 1100°C, 1200°C et 1300°C pendant 8h a chaque température.[39]

La figure (1.19) image représentante la couche d'oxydé formée suite a l'oxydation. Elle présente une épaisseur d'environ 5  $\mu\text{m}$ . Elle est dense et adhérente au matériau. Pour vérifier la stabilité de cette couche l'échantillon a ensuite été place dans un four pendant 1000 h a 1200°C à l'air. On observe la formation d'une couche d'alumine à la surface de l'échantillon en sortie de test. Il s'en est suivi un test de 500 h à 1400°C et à 1500°C. La couche d'alumine reste adhérente.

Dix cycles d'oxydation ont par la suite été accomplis à l'air à 1200°C. Le déroulement de chaque cycle est représenté sur la (figure 1.20). La masse de l'échantillon ne diminue pas, laissant à penser que la couche d'oxyde est imperméable. Ce résultat n'est pas surprenant puisque les coefficients d'expansion thermique (CTE) de  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sont tous deux égaux à  $8 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ . Par conséquent, il ne se développe pas de contrainte thermique durant la montée en température et le refroidissement.

L'adhérence de la couche d'alumine a été contrôlée par résistivité en utilisant une résistance de contact entièrement fabriquée en  $\text{Ti}_2\text{AlC}$ . Après 250 h de fonctionnement a

1350°C l'alumine est toujours adhérente ce qui laisse a penser que la résistivité n'a que très peu variée. Ces résultats prometteurs illustrent le fait que  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  pourrait être utilise pour des applications hautes



**Fig. 1.20**– Cycle d'oxydation de  $Ti_2AlC$  a  $1200^{\circ}C$  avec un taux de montée en température et de refroidissement de  $10^{\circ}C/min$  suggérant une adhérence de l'oxyde sur la surface de l'échantillon.[39]

## Conclusion

Les conclusions tirées, ces matériaux, nombreux qu'ils soient, connaissent des compositions chimiques différentes tout en partageant une même structure cristallographique et des propriétés identiques. Ils sont désormais appelés les phases

$Mn+1AX_n$  (avec  $n = 1, 2, \text{ ou } 3$ ) ou plus fréquemment « Phases MAX ».

En résumant l'étude faite sur les propriétés des phases MAX dans le tableau suivant qui représente une combinaison exceptionnelle entre les propriétés des matériaux métalliques et les céramiques

Propriétés des matériaux métalliques	Propriétés des céramiques
<ul style="list-style-type: none"><li>• Excellents conducteurs électriques et thermiques.</li><li>• ténacité élevée.</li><li>• très résistants aux chocs thermiques.</li><li>• remarquablement usinables.</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• résistants à l'oxydation,</li><li>• Résistant aux acides et aux bases.</li><li>• Réfractaire à haute température.</li><li>• Conservation des propriétés mécaniques à haute température.</li></ul>

**Tableau I.3.** Comparaison entre les propriétés des métaux et des céramiques

La particularité des phases MAX réside dans leurs propriétés exceptionnelles qui résultent de leur structure nano-lamellaire et peuvent être résumées comme la combinaison des propriétés des métaux et des céramiques.

Les phases MAX sont généralement rigides, légères et plastiques à haute température. Elles partagent leurs propriétés thermiques, élastiques, chimiques et électriques avec la phase MX correspondante.

Elles sont de bons conducteurs électriques et thermiques et sont résistantes à la corrosion et à l'usure.

Les phases MAX possèdent aussi des propriétés mécaniques uniques : tolérantes à l'endommagement, résistantes aux chocs thermiques et usinables.

### **I-Elaboration des phases MAX :**

Divers chercheurs ont essayé de synthétiser des phases MAX en employant différentes méthodes de synthèses. Il est possible aujourd'hui d'élaborer des phases MAX sous plusieurs formes distinctes, sous forme de matériaux massif poly cristallins ou monocristallins ou bien sous forme de films minces.

Les échantillons massifs poly cristallins sont obtenus à partir de la métallurgie des poudres, principalement par de nombreuses techniques parmi lesquelles on cite :

- La technique HP « Hot pressing » [40]
- La technique SPS « Spark Plasma Sintering » [41]
- La technique SC « Slip Casting » [42]
- La technique HIP « Hot Isostatic Pressing » [43]

Ces techniques donnent des matériaux très denses de faible porosité et avec des tailles de grains de l'ordre du micron.

Concernant les films minces, trois techniques de synthèse de phases MAX sont généralement utilisées : [44]

- Dépôts physiques par phase vapeur (PVD : *Physical VaporDeposition*) □ Dépôts chimiques en phases vapeur (CVD : *Chemical VaporDeposition*)
- Réactions de synthèse à l'état solide.

### **II-Métallurgie des poudres :**

Contrairement aux procédés de la métallurgie classique, qui font toujours intervenir la solidification d'un métal fondu, la métallurgie des poudres part d'une poudre métallique et utilise un procédé de consolidation appelé frittage. Celui-ci peut être défini comme un traitement thermique de consolidation de poudres sans atteindre la température de fusion d'au moins un des constituant ce procédé a pour but d'atteindre la plus proche densité que la densité théorique soit 0% de porosités (structure de nid d'abeille).

La réalisation de multilatéraux par métallurgie des poudres a déjà été étudiée pour différentes géométries : multicouche, matrice-inclusions, film sur substrat, composition à gradient... D'autres études ont mis en évidence les difficultés de mise en œuvre de ce type de pièces, avec des biomatériaux :

- métal/métal (Ti/Al<sub>3</sub>Ti, acier/acier)
- céramique/céramique ( Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>)
- ou encore métal/céramique (W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ti/TiB<sub>2</sub>/B, NiCr/ZrO<sub>2</sub>, acier/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Dans les fabrications qui sont les plus importantes en tonnage, la filière comprend trois opérations essentielles :

- L'élaboration de poudres métalliques compressibles ; les poudres peuvent être des métaux purs ou des alliages, elles peuvent être mélangées entre elles ou à d'autres poudres, des non-métaux ou des composés métalliques tels que les oxydes ou les carbures ; le mélange comprend, en outre, une faible proportion d'une poudre d'un lubrifiant solide ;
- La compression à froid de la poudre dans des outillages qui donne une pièce agglomérée, manipulable, de forme et de dimensions précises ; la pression uni-axiale est comprise entre 200 et 800 MPa ;
- Le frittage qui consiste à chauffer les comprimés à une température élevée mais nettement inférieure à la température de fusion du métal pur ou de l'alliage obtenu ; une atmosphère contrôlée et réductrice est nécessaire dans la plupart des cas.

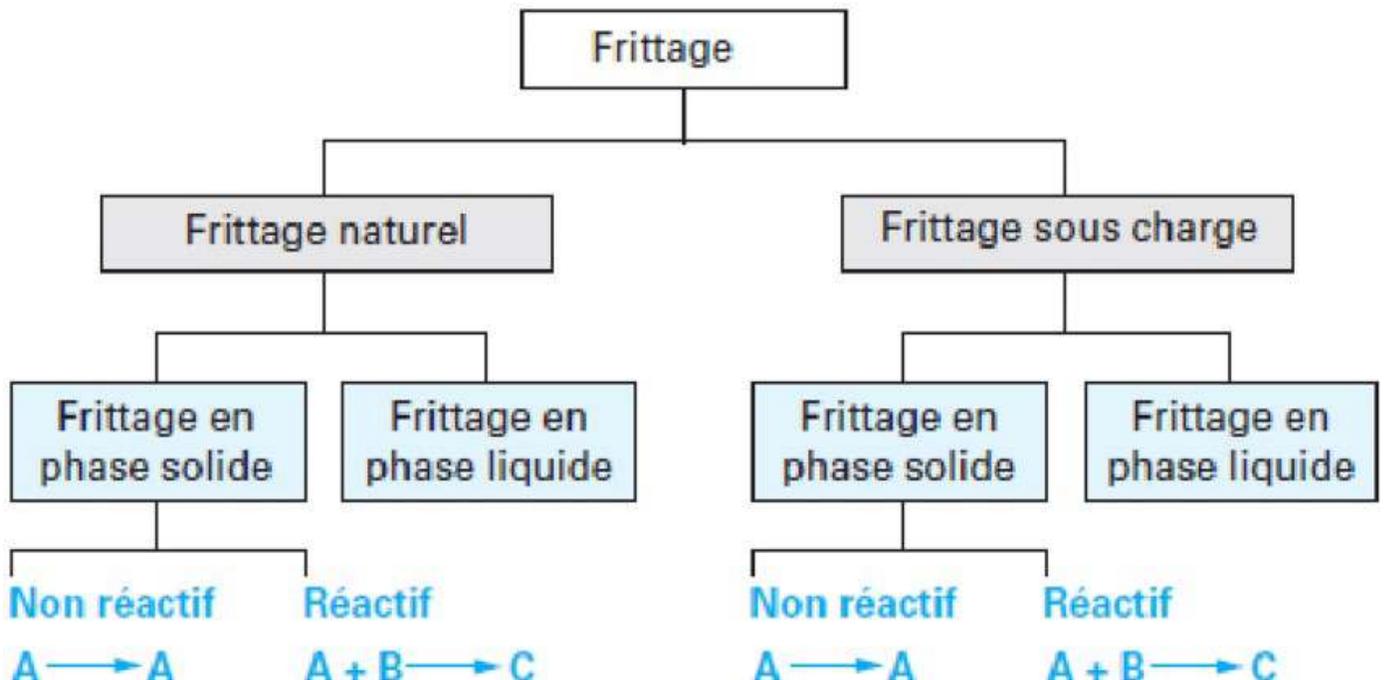
Dans cette filière, la forme et les dimensions des pièces ne varient que très peu et le matériau final a donc une porosité résiduelle non négligeable. Exceptionnellement, au cours du frittage, un retrait dimensionnel peut conduire à une porosité nulle.

### III-Frittage :

**Principe :** Le **frittage** est un procédé de fabrication de pièces consistant à chauffer une poudre sans la mener jusqu'à la fusion. Sous l'effet de la chaleur, les grains se soudent entre eux, ce qui forme la cohésion de la pièce. Le cas le plus connu est celui de la cuisson des poteries.

Le frittage est utilisé pour obtenir la densification de matériaux céramiques

Le frittage n'est pas un phénomène encore bien connu, de nombreux articles de la littérature s'attachent à améliorer la compréhension ainsi qu'à tenter de le simuler. L'enjeu pour les céramistes est de réussir à obtenir une densité égale à la valeur théorique. Pour la céramique, en apportant la plus faible quantité d'énergie possible. Le principe de frittage sans ajout de pression est appelé frittage naturel, il existe trois types de frittage (Le frittage en phase solide-Le frittage en phase liquide-Le frittage réactif) **voir fig. 1.19**

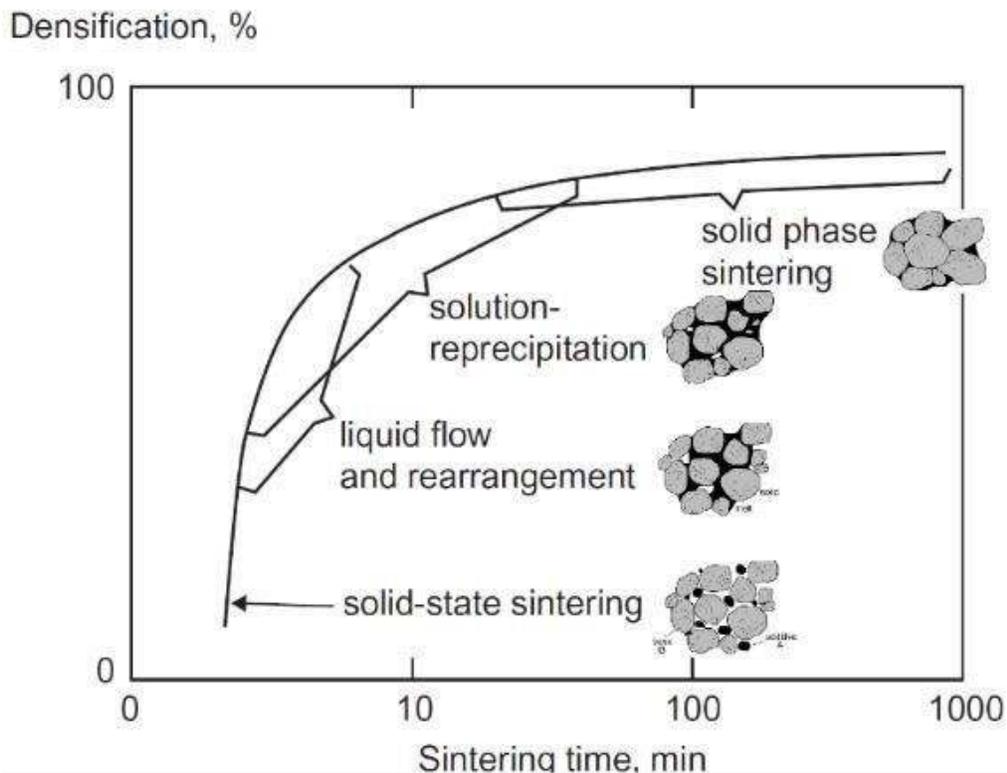


**Figure 2.1** : Les différents types du frittage.[45]

- **Frittage en phase liquide** :

Un liquide visqueux se forme, remplissant plus ou moins complètement les espaces poreux du compact initial, la densification se produit principalement par mise en solution et reprécipitation du solide, ce qui permet un transport de matière rapide.

La densification durant le frittage en phase liquide connaît 3 étapes : un réarrangement, une dissolution-reprécipitation et enfin un grossissement de grains. (Fig. 1.20)



**Figure 2.2** : Étapes du frittage en phase liquide. [45]

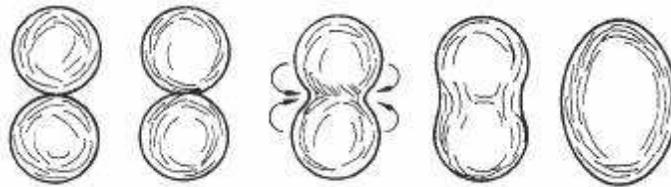
- **Frittage en phase solide :**

Au cours duquel tous les constituants restent solides. La densification est produite par la soudure et le changement de forme des grains. Ce frittage peut donc être monophasé à un constituant ou polyphasé.

On peut, de façon ponctuelle, ajouter des additifs qui permettent, sans créer de phase liquide, d'accélérer la densification. Ce mode de frittage est particulièrement utilisé pour les céramiques techniques dont la pureté des joints de grains est importante pour les propriétés d'usage : thermomécaniques (outils de coupe, barrières thermiques, combustible nucléaire), électriques ou magnétiques (diélectriques, varistances, supraconducteurs), optiques, et Tous les constituants restent l'état solide tout au long du frittage, la densification passe par un changement de forme des grains, Le transport de matière se produisant principalement par diffusion aux joints de grains.

- La vitrification qui correspond à l'apparition d'une phase vitreuse importante lors du chauffage, la quantité est alors suffisante pour combler la porosité. Ce procédé est largement utilisé pour densifier les céramiques dites traditionnelles telles que les porcelaines...

L'obtention d'une phase liquide en plus de la phase solide nécessite la réaction entre plusieurs constituants ou la fusion de l'un d'eux à l'exclusion des autres ; c'est donc un frittage polyphasé à plusieurs constituants. Ce cas sera traité conjointement au frittage en phase liquide.



**Figure 2.3 : Principe du frittage en phase solide.**

- **Frittage réactif :**

Deux ou plusieurs constituants réagissent ensemble lors du frittage, la densification se faisant par la précipitation du nouveau composé, le principe du frittage est l'utilisation de l'énergie de surface disponible lorsque le matériau est sous forme de poudre afin

d'obtenir une structure dense, dans ce cas deux phénomènes entrent en compétition pour minimiser l'énergie du système en minimisant cette énergie de surface.

#### **IV-Techniques Pressage à chaud :**

Les techniques de pressage à chaud permettent d'améliorer la densification de la céramique en facilitant la fermeture des pores entre les grains, la pression et la température sont appliqués simultanément la poudre de base, ce qui augmente leur efficacité par rapport un frittage nature, ces techniques présentent l'avantage de permettre une densification Très rapide du matériau, et donc dévier une croissance de grains trop importante si nécessaire, cependant, ces techniques sont difficilement utilisables dans le milieu industriel cause des couts élevés des fours et outils, ainsi que leur difficile adaptation une production en continu, le pressage étant effectué soit sous vide, soit sous atmosphère inerte.

#### **V-Pressage à chaud unidirectionnel « HP » :**

HP consiste à appliquer aux pièces un cycle de pression mécanique unidirectionnel et des températures élevées (jusqu'à 2000 bars et 2000°C) à l'aide d'un gaz inerte confiné dans une enceinte comprenant un résistor, cette méthode a été utilisée pour l'élaboration du carbure mixte à partir d'un mélange de poudres.

L'échantillon est scellé sous vide dans une ampoule en pyrex soumise à la compression de 20MPa à une plage de température 800-1600°C.

La technique du pressage à chaud est utile en particulier pour les matériaux dont la vitesse de croissance granulaire est élevée.

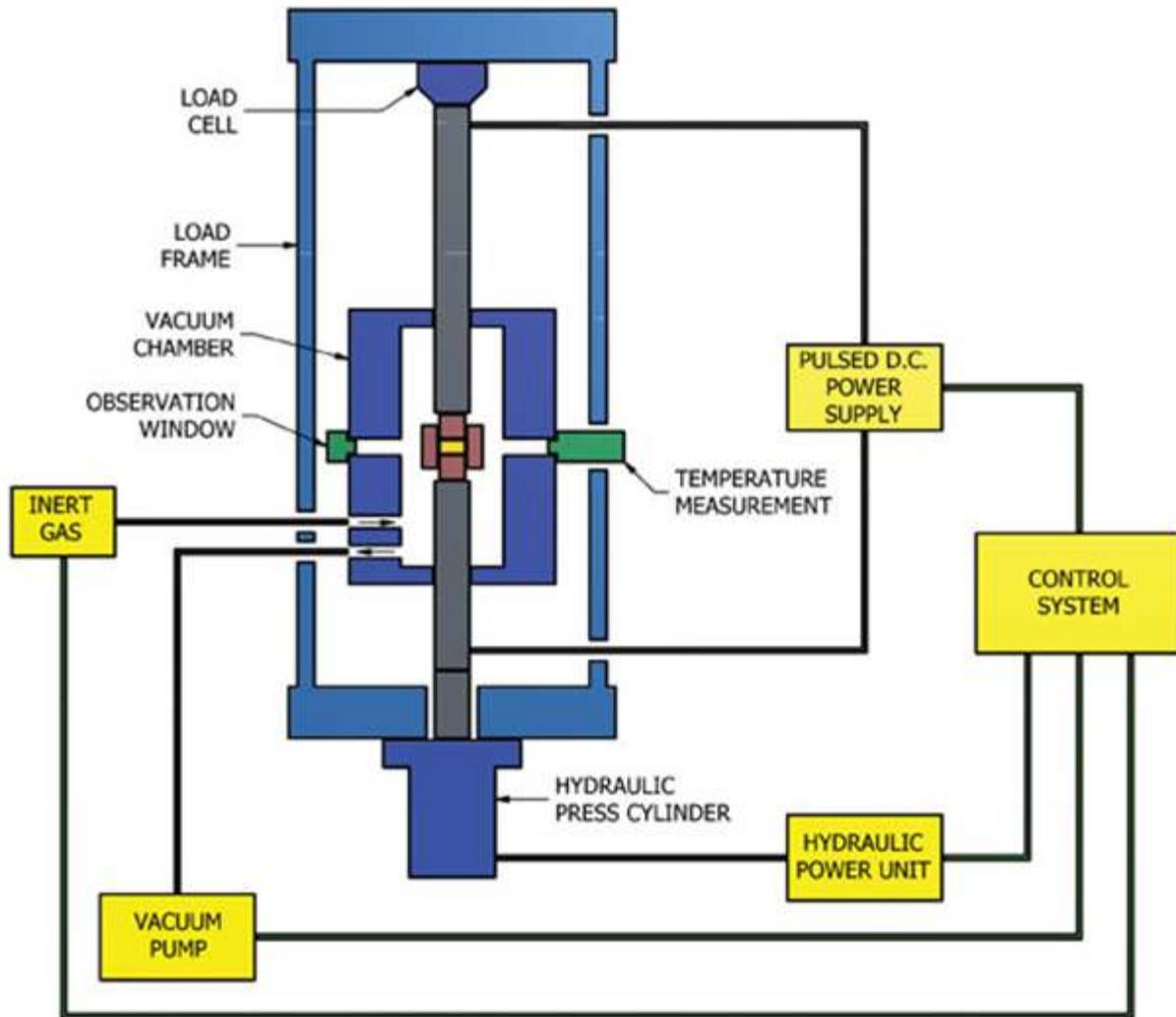


Fig. 2.4 Principe de frittage « HP »

### VI-Pressage à chaud isostatique « HIP » :

La compression isostatique à chaud est une forme de traitement thermique qui utilise une pression élevée pour améliorer les propriétés d'un matériau. Cette pression est appliquée via un gaz inerte, habituellement de l'argon. La mise sous une température et d'une pression élevée pendant un certain intervalle de temps permet d'obtenir une déformation plastique, un fluage et une diffusion. Les fonderies pour les applications critiques sont soumises à une compression isostatique à chaud afin d'éliminer la porosité interne et améliorer les propriétés mécaniques en éliminant les défauts. La compression isostatique à chaud

permet également l'assemblage, ou le soudage, de deux ou plusieurs matériaux, à l'état solide ou en poudre. Cette technique est abondamment utilisée pour le frittage réactif des phases MAX [46], et consiste à suivre d'un traitement thermique sous une pression isostatique une poudre déjà compacté à froid. La température peut atteindre 2000 °C et la pression 400 MPa qui est assurée par l'intermédiaire d'un gaz inerte (Argon, Azote).

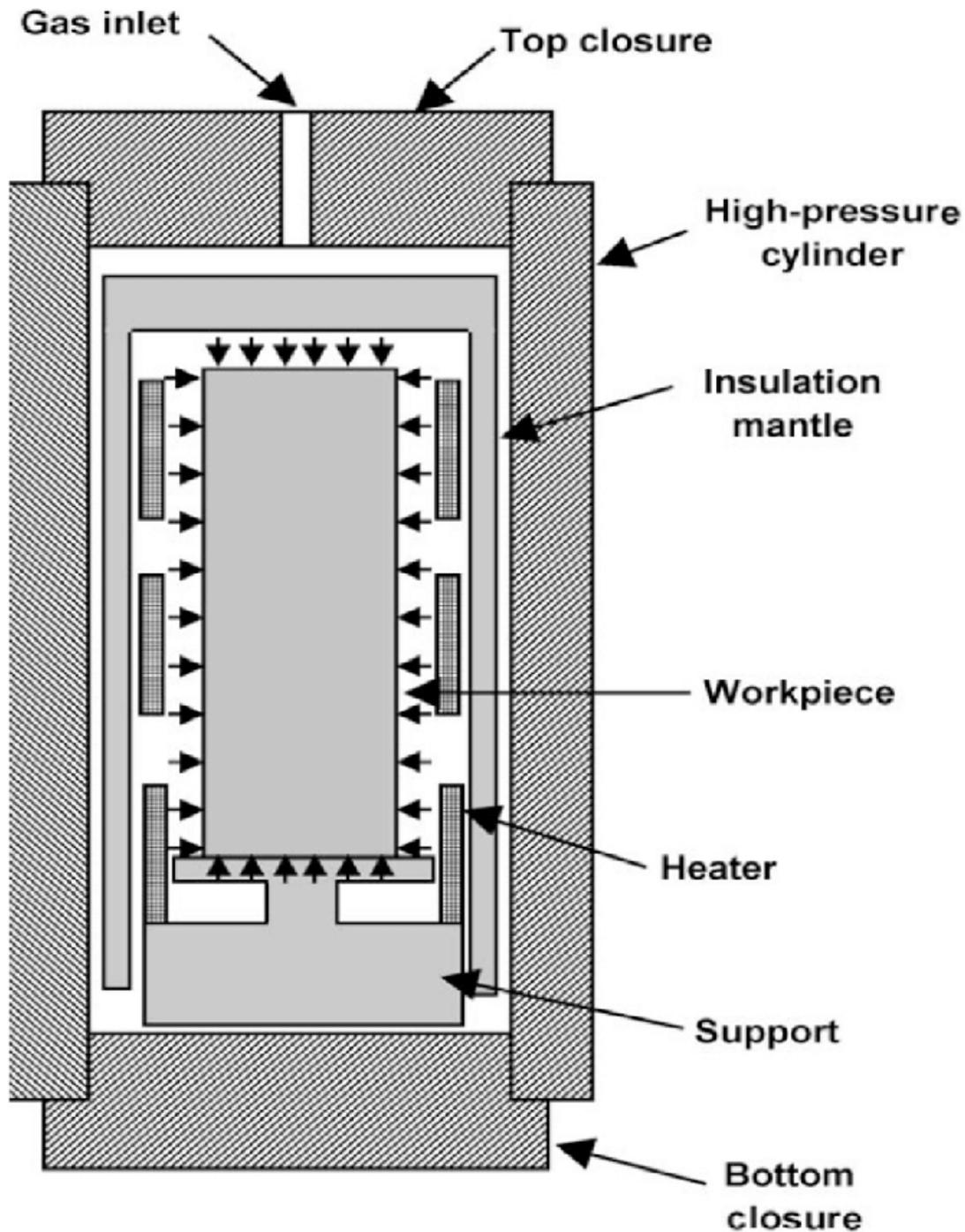


Fig. 2.5 Procédé frittage « HIP »

## VII-Technique du Spark Plasma Sintering « SPS » :

Durant le SPS, le chauffage n'est pas conféré de l'extérieur comme pour le HP, mais plutôt généré par effet Joule sur l'ensemble « moule-pistons-échantillon » (voir fig. 1.22). En fonction de l'intensité du courant pulsé, il est possible d'effectuer des cycles thermiques très courts de l'ordre de quelques minutes. Par ailleurs l'application de pression pouvant atteindre les 100 MPa permet de diminuer les cycles thermiques du frittage, ce qui permet de considérablement diminuer le phénomène de croissance granulaire et de conserver des tailles de grains nanométriques.

A noté qu'il existe d'autres types de synthèse par dépôt comme le CVD « Chemical Vapour Deposition », PVD « Physical Vapour Deposition », et Dépôt par PLD « Pulsed Laser Deposition ».

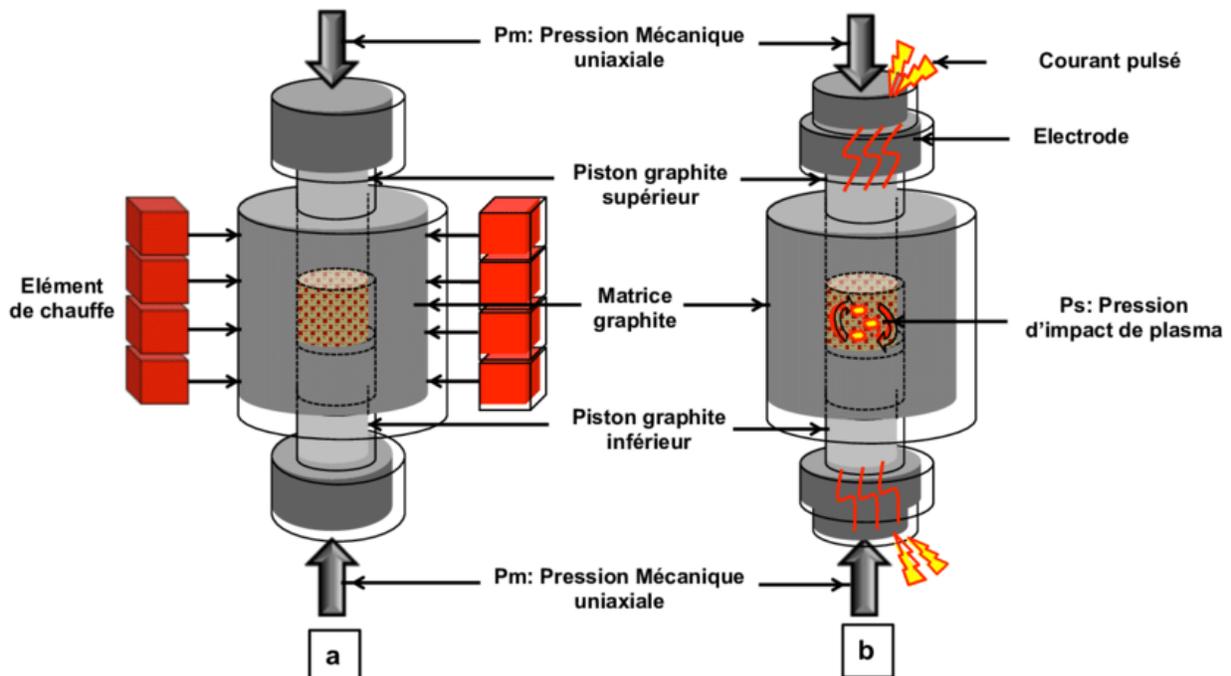
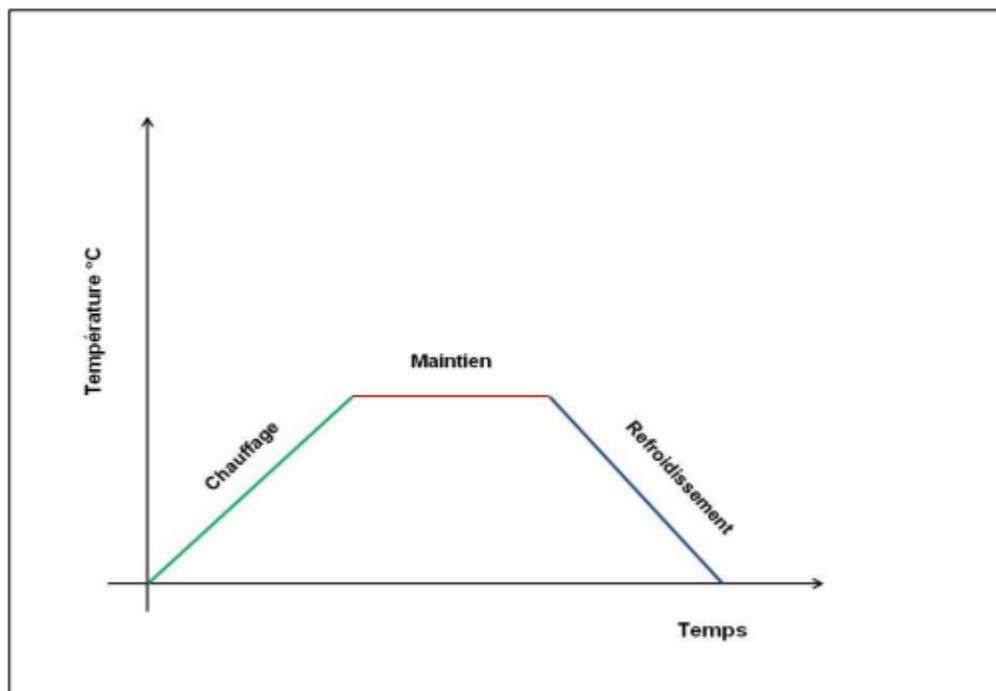


Fig 2.6 Procédé frittage (SPS)

## I-LES TRAITEMENTS THERMIQUES

Les traitements thermiques se définissent comme étant « l'ensemble des opérations de chauffage et de refroidissement contrôlé » appliqués à des métaux et alliages. De manière générale, les traitements thermiques agissent au niveau microstructural des métaux (matrice, précipités, distribution, etc.). Ils permettent de modifier les propriétés mécaniques (en les augmentant ou en les diminuant), les propriétés physiques (par exemple, les conductibilités thermiques et électriques) et les propriétés chimiques (par exemple, la résistance en corrosion). En somme, les traitements thermiques sont des opérations qui consistent à faire varier la température des métaux qui reste néanmoins à l'état solide. La variation de la température en fonction du temps est appelée cycle thermique (chauffage, maintien et refroidissement). [47]



**Figure 3.1** cycle thermique

Les effets des traitements thermiques, pour une pièce, dépendent :

- De la température maximale ;
- De la durée de maintien de la pièce à cette température ;
- Du milieu dans lequel se trouve la pièce à cette température ;
- De la vitesse de variation de la température lors du chauffage et surtout lors du refroidissement ;
- Des dimensions de la pièce à traiter (effet de masse).

Cela dit, il existe une multitude de traitements thermiques spécifiques aux différents alliages. L'influence et la nature des traitements thermiques sont très différentes pour les alliages ferreux et pour les alliages non ferreux. Pour cette raison, nous les abordons séparément. Pour des raisons similaires, nous traitons de manière distincte tout ce qui entoure la question des traitements thermochimiques.

## **II-LES TRAITEMENT THERMOCHIMIQUE**

Outre les traitements thermiques décrits au point précédent, il existe toute une gamme de traitements thermochimiques et qui diffèrent considérablement des premiers, dans la mesure que ceux-ci s'effectuent avec changement de la composition chimique d'une certaine épaisseur de la couche superficielle afin de donner des propriétés particulières aux pièces traitées.

On les définit comme suit : « traitement consistant à chauffer une pièce jusqu'à la température donnée dans un milieu solide, liquide ou gazeux, qui dégage facilement l'élément de diffusion à l'état atomique, à la maintenir à cette température, puis à la refroidir. Donc à la différence d'un traitement thermique, un traitement thermochimique change non seulement la structure de l'acier, mais aussi la composition chimique des couches superficielles, ce qui permet de modifier dans de plus larges limites ses propriétés. » [48]

En clair, lorsqu'on a besoin d'une dureté superficielle plus élevée et une ductilité encore plus grande, on utilise les traitements thermochimiques. Cette modification se fait par l'insertion de divers gaz en fonction des types de traitements désirés : carbone, azote, ammoniac, oxyde de carbone, méthane, etc.

Un traitement thermochimique compte trois stades élémentaires :

- Un processus dont le siège est le milieu extérieur et qui assure le dégagement de l'élément diffusant à l'état atomique ;
- Un contact des atomes d'élément diffusant avec la surface de la pièce en acier et formation des liaisons chimiques avec les atomes de fer (absorption) ;
- Une pénétration de l'élément saturant en profondeur dans le métal de base, c'est à dire, le stade de diffusion.

Les traitements thermiques les plus connus sont les traitements de cémentation, de **Cémentation**, **nituration**, et **carbonituration** ainsi que la **boruration**.

- **LA CEMENTATION [49]**

L'opération thermique de cémentation est considérée comme un traitement thermo-chimique, c'est à dire selon la norme NF A 02-010, un traitement thermique réalisé dans un milieu déterminé pour obtenir une modification chimique de la surface du métal ferreux par échange avec le milieu. L'objectif d'une opération de cémentation est d'enrichir superficiellement en carbone une pièce métallique. Cette opération se réalise à haute température (entre 900 et 1000 °C), et est souvent suivie d'une trempe pour un meilleur durcissement. Ce traitement permet d'obtenir à la surface de la pièce traitée une épaisseur de carbone comprise entre 0,3 et 2 millimètres de grande dureté (généralement composé de 0.60 % à 0.90% de carbone et pouvant atteindre 700 à 900 HV). Les pièces cémentées sont ainsi destinées à subir de fortes sollicitations mécaniques, telles que les frottements, la compression, (couronnes, pignons, arbre de transmission, etc).

Le dépôt de carbone peut être réalisé dans un milieu solide, liquide, ou gazeux. En milieu solide, la cémentation est appelée « en caisse » car elle s'opère dans un milieu clos, et les ciments employés sont des mélanges de matières carbonées produisant des gaz ou des espèces carburantes comme par exemple le monoxyde de carbone (CO). La cémentation liquide s'effectue dans des bains de sel fondu (contenant des cyanures ou des ferro-cyanures) portés à des températures favorisant la réaction chimique et la diffusion. La cémentation gazeuse est la plus répandue. Elle consiste à faire réagir des gaz carburants susceptibles de libérer du carbone libre à la surface de la pièce sous certaines conditions de fonctionnement (température, pression, composition des gaz).

## **Technique de cémentation**

Les agents de carburation peuvent être solides, liquides ou gazeux.

- **Cémentation en caisse**

Les pièces sont disposées dans une caisse, contact avec un ciment solide, l'ensemble étant ensuite placé dans un four à la température de cémentation. Le ciment se décompose selon les réactions suivantes :

Le charbon donne de l'oxyde de carbone avec l'oxygène qui loge entre les grains du ciment :

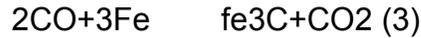


De cette formule on a formation du CO.

Le carbonate de Baryum donne de l'oxyde de baryum et du gaz carbonique :



La forme de l'oxyde de carbone CO, et suite par pénétration dans le métal, d'où le contact du fer, résulte la formation de carbure de fer (Fe<sub>3</sub>C), qui consiste les caractéristiques des aciers :



Le gaz carbonique qui résulte de l'équation (3) est transformée en oxyde de carbure par le charbon ; équation (1), et ainsi la cémentation peut continuer, jusqu'à sa fin avec le temps.

### ➤ Cémentation liquide

Les céments liquides sont à base de cyanures ou de ferrocyanures fondus. Les pièces sont immergées dans le bain de sel fondu à la température choisie pour la réaction chimique et la diffusion. La cémentation en bain de sel permet un chauffage homogène et une action chimique régulière ; sa mise en œuvre est simple et son coût d'investissement est faible, mais les sels de cyanure utilisés ont des effets polluants.

### ➤ Cémentation gazeuse

La cémentation gazeuse est la plus employée. Elle se fait industriellement à partir d'atmosphères obtenues par instillation et décomposition à chaud de liquides organiques tels que méthanol, éthanol utilisés purs ou dilués, ou par combustion d'hydrocarbures, atmosphères qui sont caractérisées par leur potentiel carbone. Le potentiel carbone d'une atmosphère est la teneur en carbone à la surface d'un échantillon de fer pur en équilibre avec le milieu de cémentation considéré, dans les conditions retenues. Il y a carburation si, initialement, l'activité du carbone dans le métal est inférieure au potentiel carbone de l'atmosphère. Dans le cas inverse, il y a décarburation du métal. Quand ces deux variables sont égales, le système est à l'équilibre et n'évolue pas.

Les gaz tels que l'oxyde de carbone et le méthane réagissent à chaud à la surface de l'acier, de telle sorte que le carbone libre libéré s'insère dans le réseau cubique à faces centrées du fer ; ils donnent avec l'austénite des équilibres réversibles :



Définis en fonction de la pression, de la température, de la composition gazeuse comme d'ailleurs aussi la cémentation en caisse, il peut y avoir dans la partie très

superficielle (jusqu'à 20 à 30  $\mu\text{m}$ ) de la couche enrichie, une oxydation du manganèse, du chrome et du silicium présents dans l'acier. Par suite de la diminution de la trempabilité qui en résulte, il peut y avoir formation au cours de la trempe de constituants autres que la martensite, ce qui, joint à la présence des particules d'oxyde, peut abaisser notablement la résistance à la fatigue.

- **LA NITRURATION**

- **Définition de la nitruration**

La norme Française NFA 02-010 définit la nitruration comme étant un traitement thermo-chimique auquel est soumis un produit ferreux pour obtenir un enrichissement superficiel en azote.

La nitruration est un traitement de durcissement superficiel par diffusion de l'azote en général sans traitement thermique consécutif.

- **Techniques de nitruration**

Ce n'est qu'en 1921 que les recherches d'A.FRY [50] établirent l'existence de différentes combinaisons Fe-N. En particulier, le nitrure  $\text{Fe}_2\text{N}$ , qui contient 11.10%N, et le nitrure  $\text{Fe}_4\text{N}$  qui contient 5.90%N et une autre solution solide à 0.5% azote.

Dans ce procédé, l'azote est produit par la décomposition du gaz d'ammoniac qui constitue l'atmosphère nitrurante selon la réaction suivante :



La température usuelle de nitruration est comprise entre 500°C et 550°C ; elle est inférieure à la température de transformation eutectoïde dans les binaires Fe-N qui est de l'ordre de 590°C.

Une partie de l'azote produit diffuse à la surface de l'acier tandis qu'une partie est désorbée pour reconduire à la formation de la molécule  $\text{N}_2$ . La diffusion de l'azote dépend de la concentration locale en azote atomique. La nitruration gazeuse se déroule en général dans un four de type cloche équipé d'un système de convection forcée de l'atmosphère. [51]

## Nitruration liquide

Dans ce type de nitruration, on utilise des bains de sels fondus à 570°C (cyanure alcalin) applicable aux aciers alliés et aux aciers de nitruration alliés [52]

.l'apport d'azote est dû à la décomposition des cyanates formées par oxydation des cyanures :



## Nitruration ionique

La nitruration ionique est obtenue dans une décharge luminescente, c'est-à-dire, l'azote est introduit à partir d'ions d'un plasma obtenu par décharge électrique sous tension de 1100 à 1400 V dans une atmosphère raréfiée contenant un mélange gazeux (N<sub>2</sub> + NH<sub>3</sub>) à faible pression.

Les pièces à traiter sont connectées à l'électrode négative (cathode) et l'anode est constituée par la caisse de l'installation. La décharge luminescente est établie entre la cathode (pièce) et l'anode, et les ions de gaz, en bombardant la surface de la cathode, la portent à la température de saturation. Le processus est réalisé en deux étapes :

- Nettoyage de la surface par pulvérisation cathodique - Réalisation directe de la saturation.

- **Carbonitruration [52]**

Enrichissement superficiel en azote et carbone éventuel dans le cas de nitrocarburation, par diffusion dans le domaine ferritique < T° Ac1 (450 à 620°C selon les procédés), afin d'obtenir une dureté superficielle élevée (450 à 1200 HV selon le matériau traité) associé à un gradient décroissant sur une profondeur donnée, ainsi qu'une couche de combinaison superficielle constituée de nitrures de fer.

Les profondeurs de diffusion réalisables sont comprises entre 0,05 et 1,5 mm. Les plus courantes sont comprises entre 0,1 et 0,8 mm. (le temps de traitement augmente fortement avec la profondeur visée, vitesse de nitruration de l'ordre de 0,03 à 0,01 mm/H). Les épaisseurs des couches de combinaison obtenues le plus couramment lors de nitrocarburation à des températures comprises entre 550 et 620°C sont comprises

entre 5 et 30  $\mu\text{m}$  selon les procédés et température appliqués. Les caractéristiques s'obtiennent sans transformation de trempe.

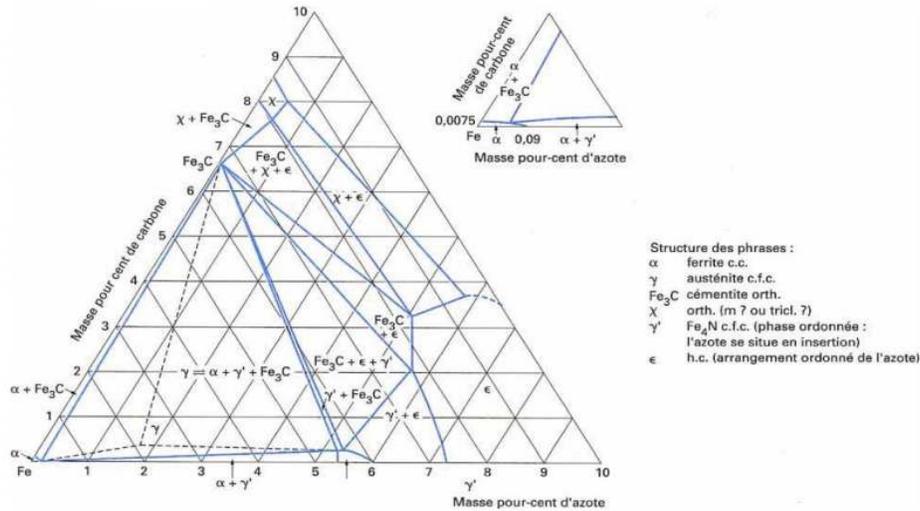


Figure 3.2 diagramme d'équilibre fer-azote-carbone à 565°C[53]

## • LA BORURATION

C'est une saturation de la couche superficielle de l'acier en bore par diffusion de ce dernier en milieu pulvérulent et à une température supérieure à AC3 chez les aciers. Le bore permet d'obtenir des borures, de type FeB ou Fe2B, qui assurent une dureté très élevée (1800 à 2000HV), une bonne tenue à l'usure et à la corrosion. [54]

### ➤ Définition : [55]

La boruration est une méthode thermochimique de durcissement superficielle qui peut être appliquée à de nombreux matériaux ferreux ou non-ferreux. Le processus implique la diffusion d'atomes de bore dans le réseau du métal de base et la formation d'un composé de bore interstitiel dur en surface.

La boruration est un procédé de diffusion thermochimique.

La surface d'une pièce est enrichie en bore à des températures de traitements entre environ 800 et 1000 °C. En conséquence directe se forment des couches homogènes de borures

La dureté élevée, mais également la structure particulière de la couche, produisent une résistance à l'usure extraordinaire.

- **Les propriétés des couches de borure.**

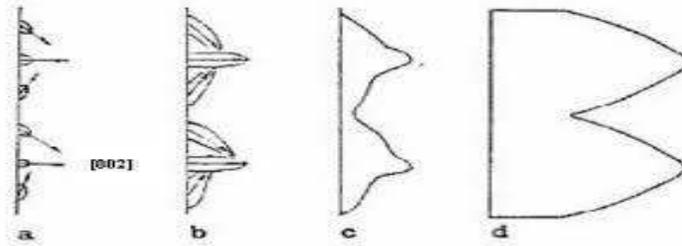
- ❖ Valeurs de dureté élevées:
- ❖ Alliages ferreux 1600 à 2100 HV
- ❖ Alliages à base nickel 2800 HV
- ❖ Titane jusqu'à 4000 HV
- ❖ Adhérence optimale
- ❖ Faible tendance à la soudure à froid
- ❖ Coefficients de dilatation comparables pour tous les alliages ferreux
- ❖ Bonne résistance thermique
- ❖ Très bon comportement à la corrosion (Milieux très agressifs, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl)

Tous les matériaux ferreux de la construction de machines, de véhicules et d'appareils sont adaptés à un traitement de boruration. Mais il est également possible de borurer avec succès les aciers à outils fortement alliés, les aciers pour travail à chaud et les aciers inoxydables, les métaux frittés, les fontes grises et sphéroïdales, ainsi que le métal dur. Les alliages à base nickel comme par exemple l'inconel, l'hastelloy ou le Nimonic ont une excellente résistance à la corrosion et sont souvent utilisés pour des applications à haute température. Les surfaces borurées montrent par contre une résistance à l'usure significativement meilleure jusqu'à des températures de service élevées tout en réduisant l'adhérence. Dans l'industrie aéronautique et chimique, le titane et ses alliages (par exemple Ti6Al4V) sont souvent borurés.

- **Ce procédé comprend quatre étapes [56]**

1. Un milieu de réaction qui peut libérer du bore à l'état atomique à partir d'une source en bore ;
2. Le contact des atomes du bore avec la surface du substrat et la formation des liaisons chimiques avec les atomes du substrat à travers le phénomène d'absorption ;
3. Le début de germination des borures métalliques sous forme d'aiguilles ;
4. Fin de croissance de ces aiguilles en donnant naissance à une couche compacte et continue.

les différentes étapes de la germination et croissance des aiguilles du borure Fe<sub>2</sub>B dans le cas de la boruration des alliages du fer.



**Figure 3.3 Le schéma montrant la croissance de la couche Fe2B**

- a Germination aléatoire de certains germes du Fe2B
- b Croissance prononcée des germes le long de la direction [002]
- c Début de formation des aiguilles Fe2B
- d Fin de croissance de ces aiguilles donnant lieu à une couche compacte Fe2B

Substrat	Phases présentes	Valeurs de microdureté Vickers
Fer	FeB	1900-2100
	Fe <sub>2</sub> B	1800-2000
Cobalt	CoB	1850
	Co <sub>2</sub> B	1500-1600
Nickel	Ni <sub>4</sub> B <sub>3</sub>	1600
	Ni <sub>2</sub> B	1500
	Ni <sub>3</sub> B	900
Molybdène	Mo <sub>2</sub> B	1660
	MoB <sub>2</sub>	2400-2700
Titane	TiB	2500
	TiB <sub>2</sub>	3370
Tungstène	W <sub>2</sub> B	2700
	WB	2700
	W <sub>2</sub> B <sub>5</sub>	2700
Niobium	Nb <sub>2</sub> B <sub>2</sub>	2600-3000
	NbB <sub>4</sub>	2600-3000
Tantale	Ta <sub>2</sub> B	3200-3500
	TaB <sub>2</sub>	2500

**Tableau II.1 : Phases présentes et les duretés des borures de certains métaux de transition [51]**

- **Avantage de boruration :**

La boruration permet d'obtenir une couche de dureté uniforme à partir de la surface, sur toute la profondeur de la couche diffusée. La dureté est beaucoup plus élevée que celle obtenue via n'importe quel autre processus de durcissement de surface. La combinaison d'une dureté élevée et d'un faible coefficient de frottement améliore les propriétés de résistance à la fatigue, à l'abrasion et à l'usure de la surface. Les autres avantages associés à la boruration sont le maintien de la dureté à température élevée, la résistance à la corrosion dans un environnement acide, la réduction de l'utilisation de lubrifiants et une tendance réduite de soudage à froid.

- **Epaisseur des couches :**

L'épaisseur des couches borurées sont comprises entre 40 et 250µm, les phases borurées sont caractérisées par une bonne résistance à la corrosion dans certains acides comme HCl, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub> et HClO<sub>4</sub>. [57]

Les épaisseurs de couche typiques se situent entre 10 et 20 µm

- **Différents procédés de boruration.**

Ils existent différents procédés de boruration

Boruration par voie liquide (électrochimique et chimique dans des sels fondus (Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> (850-1050°C), KBF<sub>4</sub> (600-850°C)

Boruration par voie gazeuse (Diborane B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> en présence H<sub>2</sub>, Halogénures (BF<sub>3</sub>, BCl<sub>3</sub>, BBr<sub>3</sub>)

Boruration par voie solide (B<sub>4</sub>C, SiC, KBF<sub>4</sub>), (B<sub>4</sub>C+Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)

- **Boruration liquide : [58]**

Le bore liquide de l'acier inoxydable pour améliorer sa résistance à l'usure a été étudiée au moyen de la mesure de la profondeur borée et de la micro dureté, de l'observation de la microstructure et du test de résistance à l'usure. La boruration en phase liquide a été réalisée dans du borax fondu contenant diverses proportions de SiC. La profondeur de bore et la micro dureté à la surface de la surface augmentaient avec la teneur en SiC, le temps et la température de bore, mais la profondeur de bore augmentait peu en

raison de la détérioration rapide de la fluidité du bain en fusion lorsque la quantité de SiC dans le borax en fusion dépassait 40%. La profondeur bore de l'acier inoxydable était environ la moitié de celle de l'acier à faible teneur en carbone qui était bore dans les mêmes conditions, et la profondeur bore de l'acier inoxydable 430 était supérieure de 20 à 30% à celle de l'acier inoxydable 304. La résistance à l'usure de l'éprouvette traitée au bore a été remarquablement augmentée (environ 100 fois) par rapport à celle de l'éprouvette non borée, et la résistance à l'usure a été améliorée lorsque l'échantillon a été trempé et soumis à une température élevée.

Les conditions optimales pour obtenir la meilleure résistance à l'usure sont les suivantes :

- La composition du bain était composée de 25 à 35% de SiC /  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ;
- La température de bore était voisine de 9500C;
- Le temps de bore était d'environ 9 heures.

### ➤ **Boruration gazeuse : [59]**

- Le bore gazeuse a été réalisée à basse pression (100-10 000 Pa) avec et sans assistance plasmatisque en utilisant des organoboranes comme précurseurs et de l'hydrogène et de l'argon comme gaz vecteurs. L'influence de la pression totale, du temps de bore et du débit de précurseur et du débit d'hydrogène sur la formation de la couche de borure sur trois aciers, 42 CrMo 4 (AISI 4140), C 45 (AISI C1043) et un acier à faible teneur en carbone a été étudiée. Les couches de borure ont été caractérisées par spectroscopie d'émission optique à décharge lumineuse, diffractométrie des rayons X, microscopie optique et test pin-on-disc. Avec un choix approprié de paramètres de procédé, des couches de borure de fer monophasées jusqu'à 10  $\mu\text{m}$  de type Fe<sub>2</sub>B ont été générées sur l'acier 42 CrMo 4 (AISI 4140) en utilisant un complexe borane triéthylamine en tant que précurseur du bore gazeux et du triméthylborate pour le bore assisté par plasma. Il a été déterminé que le carbone était à peine incorporé dans les couches de borure. Les premiers tests d'usure ont abouti à une réduction significative de l'usure des échantillons plasmas par rapport aux échantillons non traités

### ➤ **La boruration en milieu solide**

#### **Technique de pâtes**

Ces techniques et surtout utilisé pour la boruration partielle et pour la boruration de grosses pièces qui sont difficiles à traiter par la technique des poudres. Les pièces à

bourrer sont couvertes de pate de boruration puis chauffés par induction ou par effet Joule ou enfournés des fours conventionnels.

Dans le cas d'une boruration partielle, les zones à ne pas bourrer sont protégées par les dépôts électrolytiques de cuivre ou autres produits qui empêchent la diffusion du bore et ralentie la corrosion à haute température.

Les pates de boruration se composent de deux constituants :

1-Un constituant solide contenant une source riche en bore (carbure de bore, Ferro bore, bore amorphe), un activateur (cryolite ou fluor borates) et un diluant inerte (alumine ou carbure de silicium).

2-Un liant liquide de nature organique (méthyle, cellulose ou nitrocellulose dissoute dans l'acétate de butyle). [60]

### **Technique des poudres**

En raison de sa simplicité et de la propreté des pièces qu'elle produit, la boruration dans des poudres est la technique la plus utilisé actuellement dans la plupart des pays industrialisés. Cette technique consiste à emballer les pièces à traiter dans [des fours à moufles. Les poudres de boruration ayant généralement une mauvaise conductibilité thermique des temps relativement importants doivent être considère pour l'homogénéisation de la température [60]

Les mélanges de poudres de compositions chimiques ci-dessous sont les plus utilisés à l'échelle industrielle [61] :

- 5% B<sub>4</sub>C, 90%SiC, 5%NaBF<sub>4</sub>
- 5% B<sub>4</sub>C, 90%SiC, 5%KBF<sub>4</sub>
- 50% B<sub>4</sub>C, 45%SiC, 5%KBF<sub>4</sub>
- 85% B<sub>4</sub>C, 15%Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>
- 95% B<sub>4</sub>C, 5%Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>
- 84%B<sub>4</sub>C, 16%Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>.

## Conclusion

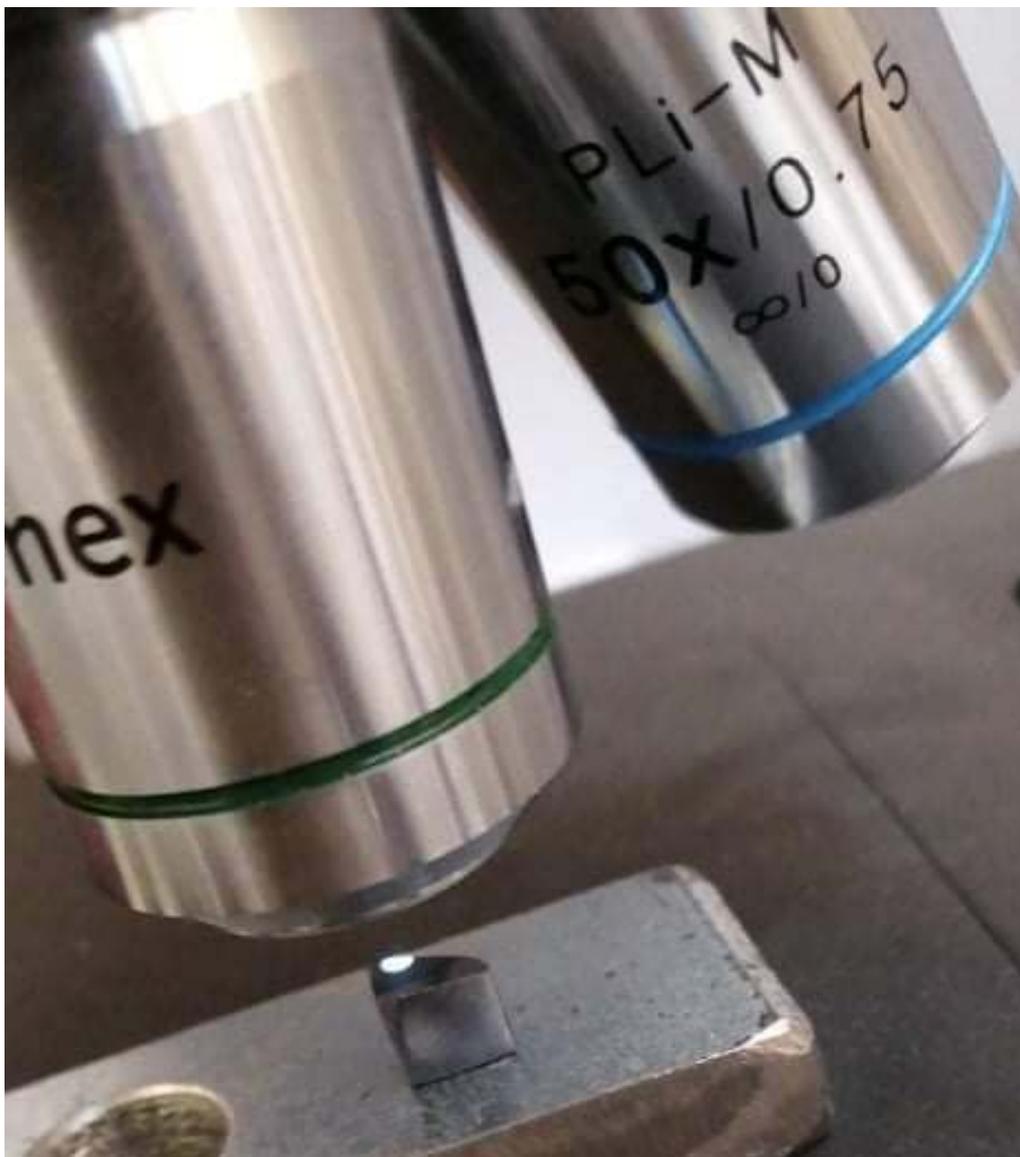
Les traitements superficiels ont pour objectif d'augmenter les performances mécaniques des pièces traitées, notamment vis-à-vis de l'usure et de la tenue en fatigue. Le niveau de dureté et le taux de contraintes résiduelles en compression sont les deux paramètres qui en traduisent les effets. Les traitements thermochimiques concernent toutes les familles de procédés qui mettent en œuvre des réactions chimiques en relation avec la température et qui conduisent à une transformation chimique par diffusion de la zone superficielle. Les traitements thermochimiques de diffusion ou cémentation, principalement par le carbone et l'azote sont, avec le durcissement par trempe superficielle, les plus utilisés pour le renforcement des pièces mécaniques en alliages fer-carbone (aciers et fontes).

Ce travail propose d'apporter des éléments afin d'appréhender la compréhension du comportement mécanique et structural de la phase MAX «  $Ti_3SiC_2$  » après une bonne alternative d'un traitement thermochimique de la boruration et établir une comparaison si les résultats obtenus sont convainquant et satisfaisants, entre les caractéristiques de la phase MAX à l'état initial et l'état traitée.

## Elaboration des échantillons

Pour notre expérience on a pris un échantillon massif de phase MAX  $Ti_3SiC_2$  et on l'a découpé en 4 pièces différentes dont :

- Un comme échantillons témoins
- Un pour une copro-borruration avec 5% de Cu « copper , cuivre »
- Un pour une copro-borruration avec 10% de Cu « copper , cuivre »
- Un pour une copro-borruration avec 15% de Cu « copper , cuivre »



**Figure 4.1** échantillon découpé de la phase MAX  $Ti_3SiC_2$

## Préparation des poudres :

Dans le cadre d'une étude microstructurale et mécanique, sur l'influence de la variation de composition de la poudre relative au traitement thermochimique de boruration sur la phase MAX  $Ti_3SiC_2$ , différentes poudres ont été préparées. La poudre utilisée pour la boruration est composée d'un mélange des poudres suivantes, Carbure de Bore ( $B_4C$ ), Carbure de silicium ( $SiC$ ), Sodium tétra-fluor borate ( $NaBF_4$ ), ainsi que la poudre de cuivre ( $Cu$ )

Elles ont été pesées en pourcentage massique pour un totale de 5g par poudre finale. Le mélange est par la suite mis dans des récipients en verre avec des billes en acier pour assurer leur homogénéité.

Avec un ratio billes/poudres de 2 billes / 5 g de poudre pour assure bien le mélange des différentes compositions

Les poudres préparées sont les suivantes (Tableau 4.1) :

<b>Echantillons</b>	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>
NaBF <sub>4</sub> % massique	5	5	5
SiC % massique	40	35	30
B <sub>4</sub> C % massique	50	50	50
Cu % massique	5	10	15

**Tableau 4.1 :** Tenue en % massique des éléments composants les poudres préparées.

on a utilisé utilise une balance d'analyse pour peser nos mélanges de poudre



Figure 4.2 balance électronique d'analyse



**Figure 4.3** échantillon de 5g de poudre après mélange

### **Procédé de boruration :**

Le mélange de poudres de boruration a été mis en contact direct avec les échantillons dans des creusets de forme cylindrique en graphite (Figure 4.4) et porté ensuite à une température de 950°C dans un four de préchauffage (figure 4.5) et un temps de maintien de 4h. Une fois le cycle thermique du traitement achevé, les échantillons ont été laissés se refroidir à l'air libre dans le creuset en graphite

Le traitement thermochimique (Boruration) a été réalisé au sein des laboratoires de SDM a l'université de blida



**Figure 4.4 :** Creusets e graphite utilisés.



**Figure 4.5** four de préchauffage « Nabertherm »

A cause du confinement et la fermeture des établissements on a pu faire le traitement d'un seul échantillon celui de (5%NaBF<sub>4</sub>, 40% SiC, 50% B<sub>4</sub>C et 5% Cu) de et malheureusement on n'a pas pu faire des analyses de ce dernier microscope



**Figure 4.6** échantillon après traitement

Après avoir nettoyer l'échantillon de la poudre coller sur sa surface on l'a enrobé puis polis en utilisant une enrobeuse de poudre phénolique et une polisseuse a papier abrasive rotatif cette opération nous a permis à enlever une couche de la surface de l'échantillon pour pouvoir analyser les côtés non polis



**Figure 4.7** enrobeuse



**Figure 4.8** polisseuse

## Conclusion générale

L'objectif de ce travail consiste à réaliser une étude sur l'influence de la variation de la source de bore B<sub>4</sub>C, sur la diffusion de ce dernier, lors d'un traitement thermo-chimique de boruration en caisse sur la phase MAX Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> à une température de 950°C pendant un temps de maintien de 4h. A cet effet, nous avons utilisé un mélange de poudres composé de 5%NaBF<sub>4</sub>, 40% SiC, 50% B<sub>4</sub>C et 5% Cu.

Le traitement thermo-chimique de boruration sur la phase MAX Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>, est également fait dans cette étude, dans l'objectif est d'acquiesir une amélioration des propriétés mécaniques, à savoir la dureté superficielle de la phase MAX traitée.

L'étude microstructurale après boruration nous a confirmé la formation d'une couche continue et adhérente à la surface de l'échantillon traité. L'examen de l'échantillon traité sous microscope optique a confirmé la formation d'une couche TiB<sub>2</sub> sur la surface ainsi qu'une couche plus profonde contenant du Ti, Cu et/ou du C, B dont on n'a pas pu faire la distinction sous microscope optique car c'est des éléments légers.